PGS.TS. Nguyễn Xuân Trường - ThS. Quách Văn Long
ThS. Hoàng Thị Thúy Hương

Các chuyên đề BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HOÁ HỌC 10



NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

PGS.TS. Nguyễn Xuân Trường - ThS. Quách Văn Long
ThS. Hoàng Thị Thúy Hương

Các chuyên đề BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HOÁ HỌC 10



NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

Lời nói đầu

Các em học sinh thân mến!

Để có kết quả cao trong kì thi học sinh giỏi các cấp, đòi hỏi học sinh phải nắm vững kiến thức đã học và phương pháp giải nhanh từng dạng bài tập. Nhằm đáp ứng nguyện vọng của nhiều học sinh (đặc biệt là học sinh các lớp chọn, lớp chuyên, lớp năng khiếu về Hóa học) muốn củng cố và mở rộng kiến thức của mình, chúng tôi biên soạn bộ sách gồm ba quyển:

Quyển 1: Các chuyên đề bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 10.

Quyển 2: Các chuyên đề bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 11.

Quyển 3: Các chuyên đề bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học 12.

Hi vọng rằng với cách trình bày xúc tích, dễ hiểu và khai thác được mọi khía cạnh kiến thức theo từng chuyên đề sẽ giúp cho học sinh nhanh chóng lĩnh hội được nguồn tri thức phong phú về hóa học. Từ đó, phát triển năng lực tư duy và óc thông minh, sáng tạo của học sinh.

Mặc dù đã hết sức cố gắng trong quá trình biên soạn, nhưng bộ sách khó tránh khỏi những thiếu sót nhất định. Các tác giả rất mong nhận được ý kiến đóng góp của các thầy, cô giáo và các em học sinh gần xa để lần tái bản cuốn sách sẽ được hoàn thiện hơn.

Các tác giả

CHUYÊN ĐỀ 1. CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

A. LÍ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. Thành phần cấu tạo của nguyên tử

Đặc tính hạt	Vỏ nguyên tử	Hạt nhân	
	electron (e)	proton (p)	nơtron (n)
Điện tích (q)	q_e = - 1,602. 10^{-19}C hay q_e = 1 -	q_p = 1,602. 10^{-19}C hay q_p = 1 +	$q_n = 0$
Khối lượng (m)	m_e= 9,1094. 10^{-31}kg	m_p= 1,6726. 10^{-27}kg	m_n= 1,6748. 10^{-27}kg

II. Kích thước, khối lượng nguyên tử

1. Kích thước

● Nguyên tử được xem như một khối cầu, đường kính độ 0,1nm = $1A^0 = 10^{-10}$m. Nguyên tử nhỏ nhất là H có bán kính khoảng 0,053 nm.

● Hạt nhân nguyên tử xem như một khối cầu, đường kính khoảng10^{-4} A^0.

● Đường kính của hạt nhân nguyên tử còn nhỏ hơn, vào khoảng 10^{-5} nm.

● Đường kính của electron và của proton còn nhỏ hơn nhiều (khoảng 10^{-8} nm).

Electron chuyển động xung quanh hạt nhân trong không gian rỗng của nguyên tử.

2. Khối lượng nguyên tử

● Điện tích của proton và electron có trị số trị số tuyệt đối bằng nhau. Nhưng khối lượng của proton gấp 1836 lần khối lượng của electron.

● Khối lượng của nguyên tử bằng tổng số khối lượng của proton, nơtron và electron:

$$m_{NT} = m_p + m_n + m_e$$

Nhưng vì khối lượng electron quá nhỏ so với khối lượng proton, nên ta xem như khối lượng nguyên tử gần bằng tổng số khối lượng proton và nơtron.

III. Hạt nhân nguyên tử

1. Điện tích hạt nhân

Nếu hạt nhân có Z proton, thì điện tích của hạt nhân bằng Z+ và số đơn vị điện tích hạt nhân bằng Z.

Nguyên tử trung hoà điện nên số proton trong hạt nhân bằng số electron của nguyên tử.

Vậy: *Số đơn vị điện tích hạt nhân = số proton = số electron*

2. Số khối A. Bằng tổng số hạt proton (Z) và số nơtron (N).

$$A = Z + N$$

Chú ý: - Đối với những nguyên tử có $2 < Z \leqslant 82$ thì $1 \leqslant \frac{N}{Z} \leqslant 1,5$ (*)

Biểu thức trên thường dùng để xác định Z, N và A khi biết tổng số hạt cơ bản trong nguyên tử (hoặc ion).

- Đối với cation: $M \rightarrow M^{n+} + ne$

$Z_M = Z_{M^{n+}}$; $N_M = N_{M^{n+}} \Rightarrow A_M = A_{M^{n+}}$

$\Sigma e_M = \Sigma e_{M^{n+}} + n$

- Đối với anion: $X \rightarrow X^{m-} + me$

$Z_X = Z_{X^{m-}}$; $N_X = N_{X^{m-}} \Rightarrow A_X = A$

$\Sigma e_X = \Sigma e_{X^{m-}} - m$

IV. Nguyên tố hoá học

1. Định nghĩa

Nguyên tố hoá học là tập hợp các nguyên tử có cùng số điện tích hạt nhân.

2. Số hiệu nguyên tử

Số đơn vị điện tích hạt nhân nguyên tử của một nguyên tố được gọi là số hiệu nguyên tử của nguyên tố đó. Số hiệu nguyên tử (kí hiệu là Z) cho biết:

- Số proton trong hạt nhân nguyên tử.
- Số electron trong nguyên tử.

3. Kí hiệu nguyên tử

Nguyên tử của nguyên tố X có số hiệu nguyên tử Z và số khối A, được kí hiệu $^A_Z X$.

V. Đồng vị

1. Định nghĩa

Các đồng vị của cùng một nguyên tố hoá học là những nguyên tử có cùng số proton nhưng khác số nơtron, do đó số khối A của chúng khác nhau.

2. Nguyên tử khối và nguyên tử khối trung bình

• Nguyên tử khối của một nguyên tử cho biết khối lượng của nguyên tử đó nặng gấp bao nhiêu lần đơn vị khối lượng nguyên tử.

• Hầu hết các nguyên tố hoá học là hỗn hợp của nhiều đồng vị với tỉ lệ phần trăm số nguyên tử xác định, nên nguyên tử khối của các nguyên tố có nhiều đồng vị là nguyên tử khối trung bình của hỗn hợp các đồng vị có tính đến tỉ lệ phần trăm số nguyên tử của mỗi đồng vị.

Giả sử nguyên tố A có hai đồng vị A_1 và A_2. Gọi $\overline{A}$ là nguyên tử khối trung bình, A_1 là nguyên tử khối của đồng vị A_1, x_1 là tỉ lệ phần trăm số nguyên tử của đồng vị A_1 ; A_2 là nguyên tử khối của đồng vị A_2, x_2 là tỉ lệ phần trăm số nguyên tử đồng vị A_2.

Ta có: $\overline{A} = \frac{x_1A_1 + x_2A_2}{100}$

Tổng quát: $\overline{A} = \dfrac{x_1A_1 + x_2A_2 + ... + x_nA_n}{100} = \dfrac{\sum_{i=1}^{n} x_iA_i}{100}$

VI. Vỏ nguyên tử

1. Sự chuyển động của electron trong nguyên tử

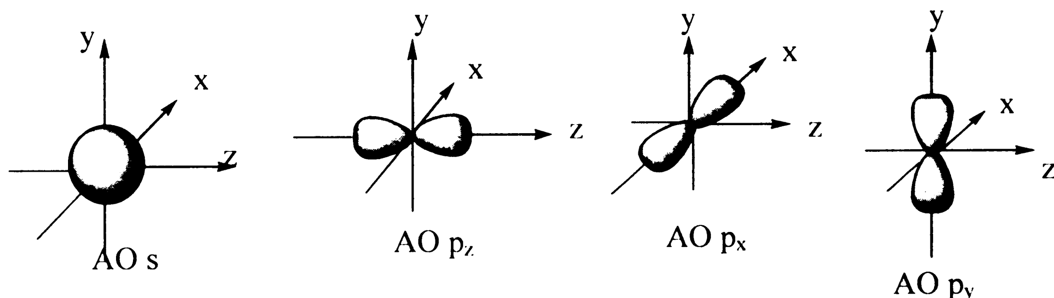
Trong nguyên tử, các electron chuyển động rất nhanh xung quanh hạt nhân không theo một quỹ đạo xác định nào. Vì chuyển động rất nhanh nên electron tạo thành quanh hạt nhân một vùng không gian mang điện âm gọi là mây electron hay obitan nguyên tử.

2. Obitan

Obitan nguyên tử là khu vực không gian xung quanh hạt nhân mà tại đó xác suất có mặt (xác suất tìm thấy) electron khoảng 90%. Obitan nguyên tử được kí hiệu là AO (Atomic Orbital).

3. Hình dạng obitan nguyên tử

Khi chuyển động trong nguyên tử, các electron có thể chiếm những mức năng lượng khác nhau đặc trưng cho trạng thái chuyển động của nó. Những electron chuyển động gần hạt nhân hơn, chiếm những mức năng lượng thấp hơn tức là ở trạng thái bền hơn, những electron chuyển động ở xa hạt nhân có năng lượng cao hơn. Dựa trên sự khác nhau về trạng thái của electron trong nguyên tử, người ta phân loại thành các obitan s, obitan p, obitan d và obitan f. Hình dạng các obitan s và p được biểu diễn trên hình sau:



Từ hình ảnh các obitan nguyên tử, chúng ta thấy:

Obitan s có dạng hình cầu, tâm là hạt nhân nguyên tử

Obitan p gồm 3 obitan p_x, p_y và p_z có dạng hình số tám nổi. Mỗi obitan có sự định hướng khác nhau trong không gian.

Obitan d, f có hình dạng phức tạp hơn.

4. Lớp và phân lớp electron

a) Lớp electron

Trong nguyên tử, các electron được sắp xếp thành từng lớp, các lớp được sắp xếp từ gần hạt nhân ra ngoài.

Các electron trên cùng một lớp có *năng lượng gần bằng nhau*. Những electron ở lớp trong liên kết với hạt nhân bền chặt hơn những electron ở lớp ngoài. Do đó, năng lượng của electron ở lớp trong thấp hơn năng lượng của electron ở lớp ngoài. Vì vậy, năng lượng của electron chủ yếu phụ thuộc vào số thứ tự của lớp.

Thứ tự các lớp electron được ghi bằng các số nguyên n = 1, 2, 3, ..., 7

n	1	2	3	4	5	6	7
Tên lớp	K	L	M	N	O	P	Q

Theo trình tự sắp xếp trên, lớp K (n=1) là lớp gần hạt nhân nhất. Năng lượng của electron trên lớp này là thấp nhất. Sự liên kết giữa electron trên lớp này với hạt nhân là bền chặt nhất, rồi tiếp theo là những electron của lớp ứng với n lớn hơn có năng lượng cao hơn.

Số electron tối đa trong mỗi lớp được xác định bởi công thức $2n^2$ với

$1 \leqslant n \leqslant 4$ (n là số thứ tự của lớp).

Vậy:

Lớp K (n = 1) có tối đa 2e

Lớp L (n = 2) có tối đa 8e

Lớp M (n = 3) có tối đa 16e

Lớp N (n = 4) có tối đa 32e

Các lớp O, P, Q cũng tối đa 32e.

b) Phân lớp electron

Mỗi lớp electron phân chia thành các phân lớp được kí hiệu bằng các chữ cái viết thường: s, p, d, f.

Các electron trên cùng một phân lớp có *năng lượng bằng nhau.*

Lớp thứ n có n phân lớp ($1 \leqslant n \leqslant 4$). Các lớp có $n \geqslant 5$ có 4 phân lớp.

Electron ở phân lớp nào thì gọi tên theo phân lớp đó.

Số electron tối đa trong phân lớp như sau:

* Phân lớp scó tối đa 2e, kí hiệus^2
* Phân lớp pcó tối đa 2e, kí hiệup^6
* Phân lớp dcó tối đa 2e, kí hiệud^{10}
* Phân lớp fcó tối đa 2e, kí hiệuf^{14}

Các phân lớp: s^2, p^6, d^{10} và f^{14} có đủ số electron tối đa gọi là *phân lớp bão hoà*. Còn phân lớp chưa đủ số electron tối đa gọi là *phân lớp chưa bão hoà*. Thí dụ các phân lớp s^1, p^3, d^7, f^{12}, ...

VI. Năng lượng của các electron trong nguyên tử và cấu hình electron nguyên tử

1. Năng lượng của electron trong nguyên tử

a) Mức năng lượng obitan nguyên tử

Trong nguyên tử, các electron trên mỗi obitan có một năng lượng xác định. Người ta gọi mức năng lượng này là *mức năng lượng obitan nguyên tử* (mức năng lượng AO).

Các electron trên các obitan khác nhau của cùng một phân lớp có năng lượng như nhau. Thí dụ: Ứng với n = 2, ta có hai phân lớp 2s và 2p. Phân lớp 2s chỉ có một obitan 2s, còn phân lớp 2p có 3 obitan: $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Các electron của các obitan p trong phân lớp này tuy có sự định hướng trong không gian khác nhau, nhưng chúng có cùng mức năng lượng AO.

b) Trật tự các mức năng lượng obitan nguyên tử

Thực nghiệm và lí thuyết cho thấy khi số hiệu nguyên tử Z tăng, các mức năng lượng AO tăng dần theo trình tự sau:

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p 6f 7d 7f

Từ trình tự mức năng lượng AO trên cho thấy khi điện tích hạt nhân tăng có sự *chèn mức* năng lượng, mức 4s trở nên thấp hơn 3d, mức 5s thấp hơn 4d, 6s thấp hơn 4f, 5d, ...

2. Các nguyên lí và qui tắc phân bố electron trong nguyên tử

a) Nguyên lí Pau-li

• *Ô lượng tử*

Để biểu diễn obitan nguyên tử một cách đơn giản, người ta còn dùng ô vuông nhỏ, được gọi là ô lượng tử. Một ô lượng tử ứng với một AO.

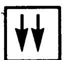
• *Nguyên lí Pau-li*

Trên một obitan chỉ có thể có nhiều nhất hai electron và hai electron này chuyển động tự quay khác chiều nhau xung quanh trục riêng của mỗi electron.

Thí dụ:

 Phù hợp nguyên lí Pau - li





Không phù hợp nguyên lí Pau - li

Trong một obitan đã có 2 electron, thì 2 electron đó được gọi là *electron ghép đôi*. Khi obitan chỉ có 1 electron thì electron đó gọi là *electron độc thân.*

b) Nguyên lí vững bền

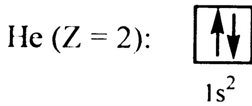
Ở trạng thái cơ bản, trong nguyên tử các electron chiếm lần lượt những obitan có mức năng lượng từ thấp đến cao. Thí dụ:

Nguyên tử hiđro (Z = 1) có 1 electron, electron này sẽ chiếm obitan 1s (AO-1s) có mức năng lượng thấp nhất. Do đó có thể biểu diễn sự phân bố electron của nguyên tử hiđro là:

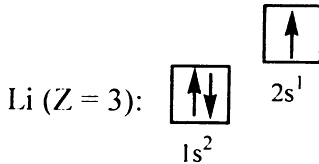
H (Z = 1): 

$1s^1$

Nguyên tử heli (Z = 2) có 2 electron. Theo nguyên lí Pau-li, hai electron này cùng chiếm obitan 1s có mức năng lượng thấp nhất. Bởi vậy sự phân bố electron trên obitan của heli là:

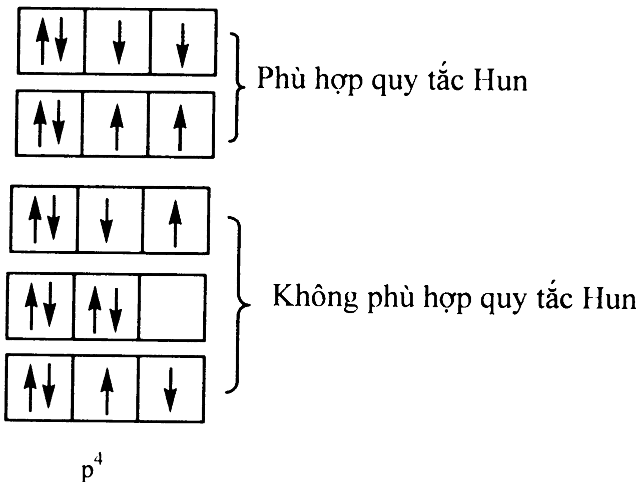


Nguyên tử liti (Z = 3) có 3 electron, 2 electron trước chiếm obitan 1s và đã bão hoà, electron còn lại chiếm obitan 2s tiếp theo có mức năng lượng cao hơn. Do đó sự phân bố electron trên các obitan của liti là:



c) Quy tắc Hun

Trong cùng một phân lớp, các electron sẽ phân bố trên các obitan sao cho số electron độc thân là tối đa và các electron này phải có chiều tự quay giống nhau. Thí dụ:



3. Cấu hình electron nguyên tử

a) Cấu hình electron nguyên tử

Cấu hình electron nguyên tử biểu diễn sự phân bố electron trên các phân lớp thuộc các lớp khác nhau.

Quy ước cách viết cấu hình electron nguyên tử:

- Số thứ tự lớp electron được viết bằng các chữ số (1, 2, 3, ...)
- Phân lớp được kí hiệu bằng chữ cái thường (s, p, d, f)
- Số electron được ghi bằng chỉ số ở phía trên, bên phải của phân lớp.

Cách viết cấu hình electron nguyên tử

- Xác định số electron của nguyên tử

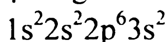
- Các electron được phân bố theo thứ tự tăng dần các mức năng lượng AO, theo các nguyên lí và quy tắc phân bố electron trong nguyên tử (đối với các nguyên tử không có phân lớp d hoặc f thì thứ tự tăng dần mức năng trùng với cấu hình electron).

- Viết cấu hình electron theo thứ tự các phân lớp trong một lớp và theo thứ tự các lớp electron.

Thí dụ:

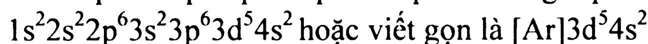
• Mg (Z = 12)

Thứ tự tăng dần mức năng lượng ≡ cấu hình electron


$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

• Mn (Z = 25): Do sự chèn mức năng lượng, các electron được phân bố như sau: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

Sau đó phải sắp xếp các phân lớp theo từng lớp ⇒ Cấu hình electron


$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ hoặc viết gọn là $[Ar]3d^5 4s^2$

[Ar] là cấu hình electron nguyên tử của nguyên tố agon, là khí hiếm gần nhất đứng trước Mn.

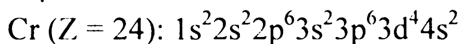
Chú ý:

1. Cần hiểu electron lớp ngoài cùng theo cấu hình electron chứ không phải theo thứ tự tăng dần mức năng lượng.

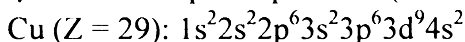
2. Đối với một số nguyên tố nhóm phụ (nhóm B), khi trên phân lớp d sát lớp ngoài cùng có 4 electron hoặc 9 electron thường xảy ra hiện tượng "bán bão hòa gấp" hoặc "bão hòa gấp". Tức là 1 electron trên phân lớp ns chuyển vào phân lớp (n - 1)d để làm bền phân lớp này.

Bán bão hoà gấp	Bão hoà gấp
$ns^2(n-1)d^4$ → $(n-1)d^5ns^1$ (không → $(n-1)d^4ns^2$)	$ns^2(n-1)d^9$ → $(n-1)d^{10}ns^1$ (không → $(n-1)d^9ns^2$)

Thí dụ:


Cr (Z = 24): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$

Thực tế: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ (do hiện tượng "bán bão hòa gấp")


Cu (Z = 29): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$

Thực tế: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ (do hiện tượng "bão hòa gấp")

3. Cấu hình electron còn mở rộng cho cả ion, khi đó để viết cấu hình electron của ion, ta phải xuất từ cấu hình electron của nguyên tử, bằng cách bớt đi (cation) hoặc nhận vào (anion) số electron đúng bằng điện tích của ion.

Thí dụ: Cl (Z = 17) $1s^22s^22p^63s^23p^5 \Rightarrow Cl^-$: $1s^22s^22p^63s^23p^6$

Fe (Z = 26) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^2 \Rightarrow Fe^{3+}$: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^5$

b) Đặc điểm của lớp electron ngoài cùng

Các electron ở lớp ngoài cùng quyết định tính chất hoá học của một nguyên tố.

- Đối với nguyên tử của các nguyên tố, số electron lớp ngoài cùng tối đa là 8. Các nguyên tử có 8 electron lớp ngoài cùng đều rất bền vững, chúng hầu như không tham gia vào các phản ứng hoá học. Đó là các khí hiếm (trừ He có số electron lớp ngoài cùng là 2).

- Các nguyên tử có 1, 2, 3 electron ở lớp ngoài cùng là các nguyên tử kim loại (trừ H, He và B).

- Các nguyên tử có 5, 6, 7 electron ở lớp ngoài cùng thường là các nguyên tử phi kim.

VII. Các số lượng tử

Người ta dùng 4 số lượng tử: n, *l*, m, s để đặc trưng cho trạng thái của electron trong nguyên tử.

1. Số lượng tử chính (n)

- Có giá trị nguyên dương, quy định mức năng lượng của electron và kích thước của obitan. Nếu n có giá trị càng nhỏ thì electron liên kết với hạt nhân càng mạnh và ngược lại.

- Năng lượng của electron được xác định theo phương pháp gần đúng Slater:

• Nguyên tử hoặc ion có 1 electron:

$$E = -13{,}6.\frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

Với Z là điện tích hạt nhân hay số hiệu nguyên tử.

Chú ý 1eV = $1{,}6022.10^{-19}$ J

n là số lượng tử chính

Thí dụ: Tính năng lượng của electron trong nguyên tử H theo phương pháp Slater.

$$H\ (Z = 1): 1s^1 \Rightarrow E_{1s} = -13{,}6.\frac{1^2}{1^2} = -13{,}6 \text{ eV}$$

• Nguyên tử hoặc ion có nhiều electron:

- Trong nguyên tử hoặc ion có nhiều electron thì các electron ở lớp vỏ chịu sự tương tác của hạt nhân và của các electron khác. Electron cần xét bị hạt nhân hút và các electron còn lại đẩy, dẫn đến sự liên kết của electron đó với hạt nhân giảm.

- Năng lượng của electron được xác định bằng công thức gần đúng Slater:

$$E = -13{,}6\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \text{ (eV)}$$

Trong đó: Z^* là điện tích hạt nhân hiệu dụng

$$Z^* = Z - A$$

Với A là hằng số chắn: $A = \Sigma b_j$

n^* là số lượng tử hiệu dụng

n	1	2	3	4	5	6.........
n*	1	2	3	3,7	4	4,2.........

Hằng số chắn A được xác định bởi bảng sau:

	Các e_j gây ảnh hưởng trên các lớp (n-2), (n-3), ...	Các e_j gây ảnh hưởng trên lớp (n-1)	Các e_j trên lớp n đang xét			Các e_j gây ảnh hưởng trên lớp (n+1), (n + 2), ...
			s, p	d	f	
Giá trị	1,0	0,85	0,35	0	0	0
	1,0	1,0	1,0	0,35	0	0
	1,0	1,0	1,0	1,0	0,35	0

Riêng AO_{1s} thì b = 0,3

Thí dụ: Áp dụng phương pháp gần đúng Slater, tính năng lượng electron trong các trường hợp sau:

a) He (Z = 2) b) N (Z = 7) c) Fe (Z = 26)

Giải

a) He (Z = 2): $1s^2 \Rightarrow b = 1.0,3 = 0,3$; $Z^* = 2 - 0,3 = 1,7$

$$\Rightarrow E_{1s} = -13,6.\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} = -13,6.\frac{1,7^2}{1^2} = -39,304\,(eV)$$

b) N (Z = 7): $1s^2 2s^2 2p^3$

Ta có:

- Đối với electron 1s: $b = 0,3 \Rightarrow Z^* = 7 - 0,3 = 6,7$

$$\Rightarrow E_{1s} = -13,6.\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} = -13,6.\frac{6,7^2}{1^2} = -610,504\,(eV)$$

- Đối với electron 2s hoặc 2p: $b = 2.0,85 + 4.0,35 = 3,1 \Rightarrow Z^* = 7 - 3,1 = 3,9$

$$\Rightarrow E_{2s} = E_{2p} = -13,6.\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} = -13,6.\frac{3,9^2}{2^2} = -51,714\,(eV)$$

c) Fe (Z = 26): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

Ta có:

- Đối với electron 1s: $b = 0,3 \Rightarrow Z^* = 26 - 0,3 = 25,7$

$$\Rightarrow E_{1s} = -13,6.\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} = -13,6.\frac{25,7^2}{1^2} = -8982,664\,(eV)$$

- Đối với electron 2s hoặc 2p: $b = 2.0,85 + 7.0,35 = 4,15$

$\Rightarrow Z^* = 26 - 4,15 = 21,85$

$$\Rightarrow E_{2s} = E_{2p} = -13,6.\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} = -13,6.\frac{21,85^2}{2^2} = -1623,2365 (eV)$$

- Đối với electron 3s hoặc 3p: b = 2.1,0 + 8.0,85 + 7.0,35 = 11,25

$\Rightarrow Z^* = 26 - 11,25 = 14,75$

$$\Rightarrow E_{3s} = E_{3p} = -13,6.\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} = -13,6.\frac{14,75^2}{3^2} = -328,761 (eV)$$

- Đối với electron 3d: b = 18.1,0 + 5.0,35 = 19,75 $\Rightarrow Z^* = 26 - 19,75 = 6,25$

$$\Rightarrow E_{3d} = -13,6.\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} = -13,6.\frac{6,25^2}{3^2} = -59,02 (eV)$$

- Đối với electron 4s: b = 10.1,0 + 14.0,85 + 1.0,35 = 22,25

$\Rightarrow Z^* = 26 - 22,25 = 3,75$

$$\Rightarrow E_{4s} = -13,6.\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} = -13,6.\frac{3,75^2}{4^2} = -11,95 (eV)$$

2. Số lượng tử phụ *l*

- Trong một lớp, *l* có giá trị từ 0 đến (n - 1). Như vậy, ứng với một giá trị của n sẽ có n giá trị của *l*.

l	0	1	2	3	4	5
Kí hiệu	s	p	d	f	g	h

- Giá trị *l* cho biết:

+ Hình dạng AO (sự định hướng AO trong không gian). Thí dụ:

l = 0 $\Rightarrow$ Không có sự định hướng trong không gia (ứng với AO_s)

l = 1 $\Rightarrow$ Có một sự định hướng trong không gian (ứng với AO_p)

l =2 $\Rightarrow$ Có 2 sự định hướng trong không gian (ứng với AO_d)

+ Giá trị năng lượng electron trong phân lớp

+ Nguyên tố thuộc khối nguyên tố nào. Nếu electron cuối cùng (điền theo mức năng lượng các AO) có *l* = 0 (khối ngyên tố s) ; *l* = 1 (khối nguyên tố p) ; *l* = 2 (khối nguyên tố d) ; *l* = 3 (khối nguyên tố f)

3. Số lượng tử từ m (hoặc m_l)

- Trong một phân lớp m nhận giá trị từ -*l* đến +*l*. Như vậy, ứng với một giá trị của *l* có 2*l* + 1 giá trị của m.

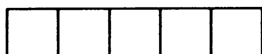
- Mỗi giá trị của m ứng với một obitan:

+ *l* = 0 $\Rightarrow$ m = 0 $\Rightarrow$ Có 1 AO_s

+ *l* = 1 $\Rightarrow$ m có 3 giá trị -1 ; 0 ; + 1 $\Rightarrow$ Có 3 AO_p

m : -1 0 +1

+ $l = 2 \Rightarrow$ m có 5 giá trị -2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2 $\Rightarrow$ Có 5 AO_d



m : -2 -1 0 +1 +2

+ $l = 3 \Rightarrow$ m có 7 giá trị -3 ; -2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2 ; +3 $\Rightarrow$ 7 AO_f



m : -3 -2 -1 0 +1 +2 +3

4. Số lượng tử spin S (hoặc m_S)

Cho biết chiều tự quay của electron (có thể xem spin như sự tự quay của electron xung quanh một trục tưởng tượng).

+ Nếu electron chuyển động theo chiều dương (theo chiều kim đồng hồ) thì

$S = +1/2$

+ Nếu electron chuyển động theo chiều âm (ngược chiều kim đồng hồ) thì

$S = -1/2$

Như vậy số lượng tử spin có hai giá trị: -1/2 và +1/2.

VIII. Phản ứng hạt nhân

1. Năng lượng liên kết

a) Lực hạt nhân

Lực tương tác giữa các nuclôn (p, n) trong hạt nhân là lực hút gọi là lực hạt nhân, có tác dụng liên kết các nuclôn với nhau.

b) Độ hụt khối và năng lượng liên kết

*) Độ hụt khối:

- Các phép đo chính xác đã chứng tỏ rằng khối lượng m của hạt nhân $^A_Z X$ bao giờ cũng nhỏ hơn khối lượng Δm so với các nuclôn tạo thành hạt nhân đó.

$$\Delta m = [Z.m_p + (A-Z).m_n] - m$$

Δm gọi là độ hụt khối của hạt nhân $^A_Z X$.

*) Năng lượng liên kết

- Theo "Thuyết tương đối" của Anhxtanh, các nuclôn ban đầu có năng lượng:

$$E_0 = [Z.m_p + (A-Z).m_n].c^2$$

c: vận tốc ánh sáng trong chân không ($c = 3.10^8$ m/s).

Còn hạt nhân được tạo thành từ chúng có năng lượng $E = m.c^2$

Vì năng lượng toàn phần được bảo toàn nên đã có năng lượng: $\Delta E = E_0 - E = \Delta m.c^2$ toả ra khi các nuclôn kết hợp thành hạt nhân $^A_Z X$.

Ngược lại, muốn tách hạt nhân $^A_Z X$ thành các nuclôn riêng rẽ thì phải tiêu tốn một năng lượng bằng ΔE để thắng lực tương tác với chúng. ΔE càng lớn thì lực liên kết giữa các nuclôn càng mạnh. Vì vậy, đại lượng $\Delta E = \Delta m.c^2$ được gọi là năng lượng liên kết các nuclôn trong hạt nhân $^A_Z X$, gọn hơn là năng lượng liên kết.

2. Các tia phóng xạ

a) Các loại tia phóng xạ

Có 3 loại tia phóng xạ phổ biến:

- Phóng xạ α (hay phân rã α).
- Phóng xạ β (hay phân rã β).
- Phóng xạ γ

b) Bản chất của tia phóng xạ

*) Tia α: Chính là chùm hạt ${}_2^4He$ được phóng ra từ hạt nhân với vận tốc 2.10^7 m/s.

*) Tia β: Có hai loại: tia β^- (phổ biến) chính là chùm hạt electron (kí hiệu ${}_{-1}^{0}e$ hay e^-) và tia β^+ (hiếm hơn) chính là các pozitron, hay electron dương (kí hiệu ${}_{+1}^{0}e$ hay e^+) có cùng khối lượng như electron nhưng mang điện dương.

*) Tia γ: Là sóng điện từ, có bước sóng rất ngắn, nhỏ hơn 10^{-11} m cũng là hạt phôtôn có năng lượng cao.

3. Định luật phóng xạ và độ phóng xạ

a) Định luật phóng xạ

Giả sử ở thời điểm xác định nào đó, chon t = 0, khối lượng của chất phóng xạ là m_0 và số hạt nhân là N_0, trong quá trình phóng xạ, số hạt nhân sẽ giảm theo thời gian, thực nghiệm đã chứng tỏ rằng cứ sau khoảng thời gian xác định T thì 1/2 số hạt nhân hiện có bị phân rã thành hạt nhân khác. T gọi là chu kì bán rã

$\Rightarrow$ Sau T ; 2T ; 3T, ..., KT ($K \in N^*$) số hạt nhân (số nguyên tử) N chưa bị phân rã là $\frac{N_0}{2};\frac{N_0}{4};\frac{N_0}{8};\frac{N_0}{16}, ... \Rightarrow N_t = \frac{N_0}{2^{\frac{t}{T}}} = N_0.2^{-\frac{t}{T}}$ (1)

Trong đó: N_t: Số hạt nhân còn lại sau thời gian t phân rã.

N_0: Số hạt nhân ban đầu

T: Chu kì bán rã

t: Thời gian phân rã

Ta có: $2^{-\frac{t}{T}} = e^{-\frac{\ln 2}{T}.t} = e^{-\frac{0,693t}{T}} = e^{-kt}$

Với $k = \frac{\ln 2}{T} = \frac{0,693}{T} = \frac{0,693}{t_{1/2}}$ là hằng số phóng xạ

(1) $\Rightarrow N_t = N_0.e^{-kt}$ (2)

Các biểu thức (1) và (2) biểu thị định luật phóng xạ.

b) Độ phóng xạ

Để đặc trưng cho tính phóng xạ mạnh hay yếu của một chất, người ta dùng đại lượng gọi là độ phóng xạ, được xác định bằng số phân rã trong một giây, kí hiệu là H.

$$H = -\frac{\Delta N}{\Delta t} = \lambda N_0 e^{-kt} = \lambda N \text{ hay: } H = H_0.e^{-kt}$$

Ở đây $H_0 = kN_0$ gọi là độ phóng xạ ban đầu (t = 0).

Đơn vị: Becoren, kí hiệu Bq: 1Bq = 1 phân rã/giây

Thực tế, người ta còn dùng đơn vị là Curi (Ci): $1Ci = 3,7.10^{10}$ Bq

4. Phản ứng hạt nhân

a) Khái niệm

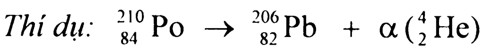
Là phản ứng làm thay đổi hạt nhân nguyên tố này thành hạt nhân nguyên tố khác, đồng thời giải phóng năng lượng lớn và có thể kèm theo một số hạt cơ bản khác như: ${}_0^1n$, ${}_{-1}^{0}e$, ${}_{+1}^{0}e$, ${}_2^4He$, ... Phản ứng hạt nhân thường được chia làm hai loại:

* Phản ứng tự phân rã của một hạt nhân không bền vững thành các hạt khác.



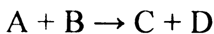
$$A \rightarrow B + C$$

(hạt nhân mẹ) (hạt nhân con) (hạt α hoặc β)



Thí dụ: ${}_{84}^{210}Po \rightarrow {}_{82}^{206}Pb + \alpha({}_2^4He)$

* Phản ứng trong đó các hạt nhân tương tác với nhau dẫn đến sự biến đổi chúng thành các hạt khác.



$$A + B \rightarrow C + D$$

Trong đó: A, B là các hạt tương tác

C, D là các hạt sản phẩm

b) Các định luật bảo toàn trong phản ứng hạt nhân

* Định luật bảo toàn số khối A: Trong phản ứng hạt nhân, tổng số nuclôn của các hạt tương tác bằng tổng số nuclôn của các hạt sản phẩm.

* Định luật bảo toàn điện tích: Tổng đại số các điện tích của các hạt tương tác bằng tổng đại số các điện tích của các hạt sản phẩm. Bảo toàn điện tích cũng là bảo toàn số Z.

* Định luật bảo toàn năng lượng toàn phần (bao gồm động năng và năng lượng nghỉ): Tổng năng lượng toàn phần của các hạt tương tác bằng tổng năng lượng toàn phần của các hạt sản phẩm.

Chú ý: Trong phản ứng hạt nhân không có định luật bảo toàn khối lượng.

c) Năng lượng trong phản ứng hạt nhân

Trong mỗi phản ứng hạt nhân, năng lượng có thể bị hấp thụ hoặc được toả ra mặc dù năng lượng toàn phần (bao gồm động năng và năng lượng nghỉ) được bảo toàn.

Xét phản ứng hạt nhân: $A + B \rightarrow C + D$

Tổng số nuclôn trong phản ứng được bảo toàn nhưng vì các hạt nhân A, B, C, D có độ hụt khối khác nhau nên tổng khối lượng nghỉ: $m_0 = m_A + m_B$ của các hạt nhân A và B không bằng tổng năng lượng nghỉ $m = m_C + m_D$ của các hạt sinh ra C và D. Có thể xảy ra hai trường hợp sau:

* $m < m_0$: Phản ứng toả năng lượng

$$\Delta E = (m_0 - m)c^2$$

Năng lượng này ở dạng động năng của các hạt C và D hoặc là năng lượng của hạt γ.

* $m > m_0$: Phản ứng thu năng lượng

$$\Delta E = (m - m_0)c^2$$

d) Hai loại phản ứng hạt nhân toả năng lượng

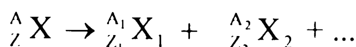
* Phản ứng nhiệt hạch: Hai hạt nhân rất nhẹ (A < 10) như H, He, ... hợp lại thành hạt nhân năng hơn. Thí dụ:



$${}_1^2H + {}_1^3H \rightarrow {}_2^4He + {}_0^1n$$

Toả ra một năng lượng khoảng 18 MeV.

* Phản ứng phân hạch: Là phản ứng mà một hạt nhân nặng vỡ thành hai mảnh nhẹ hơn.



$${}_Z^AX \rightarrow {}_{Z_1}^{A_1}X_1 + {}_{Z_2}^{A_2}X_2 + ...$$



Thí dụ: ${}_{92}^{235}U + {}_0^1n \rightarrow {}_{38}^{94}Sr + {}_{54}^{140}Xe + 2{}_0^1n$

Phản ứng trên toả ra một năng lượng khoảng 185 MeV.

B. PHƯƠNG PHÁP GIẢI NHANH CÁC DẠNG BÀI TẬP

DẠNG 1: BÀI TẬP VỀ MỐI QUAN HỆ GIỮA CÁC HẠT VÀ CẤU HÌNH ELECTRON NGUYÊN TỬ HOẶC ION

Ví dụ 1. Nguyên tử của nguyên tố X có tổng số hạt cơ bản (nơtron, proton, electron) bằng 36.

a) Xác định tên nguyên tố X.

b) Viết cấu hình electron và sự phân bố electron vào các AO trong nguyên tử X.

c) Áp dụng phương pháp gần đúng Slater, tính năng lượng electron trong nguyên tử X.

Giải

a) Gọi Z_X, N_X lần lượt là số proton và số nơtron của nguyên tử X. Ta có:

$$2Z_X + N_X = 36 \Rightarrow N_X = 36 - 2Z_X$$

Từ điều kiện: $1 \leqslant \frac{Z_X}{N_X} \leqslant 1,5 \Rightarrow \frac{36}{3} \leqslant Z_X \leqslant \frac{54}{4} \Rightarrow 12 \leqslant Z_X \leqslant 13,5$

Do $Z_X \in N$ nên $Z_X = 13$ hoặc $Z_X = 12$ (Mg)

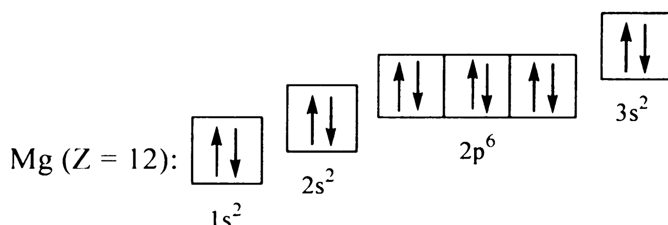
- $Z_X = 13 \Rightarrow N_X = 36 - 26 = 10 \Rightarrow A_X = 13 + 10 = 23$

(loại vì không có đồng vị ${}_{11}^{26}Na$)

- $Z_X = 12 \Rightarrow N_X = 36 - 24 = 12 \Rightarrow A_X = 12 + 12 = 24$ (nhận) $\Rightarrow$ X là magie (Mg).

b) Cấu hình electron: Mg (Z=12): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

Sự phân bố electron vào các AO:



c) Năng lượng của các electron:

- Đối với electron 1s: b = 0,3 ⇒ Z* = 12 - 0,3 = 11,7

$$\Rightarrow E_{1s} = -13{,}6.\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} = -13{,}6.\frac{11{,}7^2}{1^2} = -1861{,}704\,(eV)$$

- Đối với electron 2s hoặc 2p: b = 2.0,85 + 7.0,35 = 4,15

⇒ Z* = 12 - 4,15 = 7,85

$$\Rightarrow E_{2s} = E_{2p} = -13{,}6.\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} = -13{,}6.\frac{7{,}85^2}{2^2} = -209{,}5165\,(eV)$$

- Đối với electron 3s: b = 2.1,0 + 8.0,85 + 1.0,35 = 9,15

⇒ Z* = 12 - 9,15 = 2,85

$$\Rightarrow E_{3s} = -13{,}6.\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} = -13{,}6.\frac{2{,}85^2}{3^2} = -12{,}274\,(eV)$$

Ví dụ 2: Có cấu hình electron: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ (*)

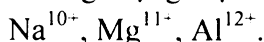
Cấu hình (*) là cấu hình electron của nguyên tử hay ion? Tại sao?

Giải

Là cấu hình electron của nguyên tử vì phân lớp d chưa bão hoà số electron nên thuộc cấu hình electron của kim loại chuyển tiếp. Thuộc kim loại chuyển tiếp thì ion không thể là anion. Nếu là cation thì không thể có cation nào của kim loại chuyển tiếp có phân lớp 4s bão hoà số eclectron.

Ví dụ 3: Năng lượng một electron ở lớp thứ n trong trường lực một hạt nhân tính theo đơn vị eV bằng biểu thức: $E_n = -13{,}6\frac{Z^2}{n^2}$ (*) (n: số lượng tử chính ; Z: số đơn vị điện tích hạt nhân).

a) Tính năng lượng một electron trong trường lực một hạt nhân của mỗi hệ:


Na^{10+}, Mg^{11+}, Al^{12+}.

b) Cho biết quy luật liên hệ giữa E_n với Z. Giải thích tóm tắt quy luật đó.

c) Trị số năng lượng tính theo (*) có liên hệ với năng lượng ion hoá không ? Tính năng lượng ion hoá của mỗi hệ.

Giải

a) Na (Z = 11): $1s^22s^22p^63s^1 \Rightarrow Na^{10+}: 1s^1$

Mg (Z = 12): $1s^22s^22p^63s^2 \Rightarrow Mg^{11+}: 1s^1$

Al (Z = 13): $1s^22s^22p^63s^23p^1 \Rightarrow Al^{13+}: 1s^1$

Suy ra:

$$E_1(Na^{10+}) = -13,6.\frac{11^2}{1^2} = -1645,6 \text{ (eV)}$$

$$E_1(Mg^{11+}) = -13,6.\frac{12^2}{1^2} = -1958,4 \text{ (eV)}$$

$$E_1(Al^{12+}) = -13,6.\frac{13^2}{1^2} = -2298,4 \text{ (eV)}$$

b) Quy luật liên hệ giữa E_1 và Z:

Z càng tăng thì E_1 càng âm (càng thấp). Quy luật này phản ánh lực hút hạt nhân tới electron được xét: Z càng lớn thì lực hút càng mạnh ⇒ năng lượng càng thấp ⇒ hệ càng bền, bền nhất là Al^{12+}.

c) Trị số năng lượng đó có liên hệ với năng lượng ion hoá, cụ thể:

$$Na^{10+}: I_{10} = -(E_1, Na^{10+}) = +1645,6 \text{ (eV)}$$

$$Mg^{11+}: I_{11} = -(E_1, Mg^{11+}) = +1958,4 \text{ (eV)}$$

$$Al^{12+}: I_{12} = -(E_1, Al^{12+}) = +2298,4 \text{ (eV)}$$

Ví dụ 4: Hợp chất M được tạo thành từ cation X^+ (do 5 nguyên tử của 2 nguyên tố phi kim tạo nên) và anion Y^-(tạo bởi 4 nguyên tử của 2 nguyên tố phi kim). Tổng số proton trong X^+ bằng 11 và trong Y^- là 31. Hãy xác định công thức phân tử của M.

Giải

Xét cation $X^+ \equiv [A_xB_y]^+$

Theo đề ra ta có hệ: $\begin{cases} x + y = 5 \\ Z_A.x + Z_B.y = 11 \end{cases} \Rightarrow \overline{Z} = \frac{11}{5} = 2,2$

Giả sử $Z_A < Z_B \Rightarrow 1 \le Z_A < \overline{Z} < Z_B \Rightarrow Z_A = 1$ (H) và $Z_A = 2$ (He) (loại)

Thay $Z_A = 1$ vào hệ trên, ta rút ra:

$$Z_B = 1 + \frac{6}{y} \; (1 \leqslant y \leqslant 4) \Rightarrow y = 1 \text{ và } Z_B = 7 \text{ (N)}$$

$\Rightarrow x = 5 - 1 = 4 \Rightarrow$ ion X^+ là NH_4^+

Xét ion $Y^- \equiv [C_nD_m]^-$ tương tự ta có hệ: $\begin{cases} n + m = 4 \\ Z_C.n + Z_D.m = 31 \end{cases} \Rightarrow \overline{Z} = \frac{31}{4} = 7,75$

Giả sử $Z_C < Z_D \Rightarrow Z_C < 7{,}75 \Rightarrow$ C thuộc chu kì 2.

Do C là phi kim nên C chỉ có thể là B ($Z_C = 5$) ; C ($Z_C = 6$) hoặc N ($Z_C = 7$).

Biện luận:

• $Z_C = 5 \Rightarrow Z_D = \dfrac{31-5n}{4-n} = 5 + \dfrac{11}{4-n} \Rightarrow$ 11 chia hết cho 4 - n ($1 \le n \le 3$)

$\Rightarrow n = 3$ và $Z_D = 16$ (S) $\Rightarrow$ Y^- là B_3S^- (loại)

• $Z_C = 6 \Rightarrow Z_D = \dfrac{31-6n}{4-n} = 6 + \dfrac{7}{4-n} \Rightarrow n = 3$ và $Z_D = 13$ (Al) (loại)

• $Z_C = 7 \Rightarrow Z_D = \dfrac{31-7n}{4-n} = 7 + \dfrac{3}{4-n} \Rightarrow$ 3 chia hết cho 4 - n ($1 \le n \le 3$)

$\Rightarrow n = 1$ hoặc $n = 3$

Nếu n = 1 thì m = 3 và $Z_D = 8$ (O) $\Rightarrow$ Y^- là N_3O^- (loại)

Nếu n = 3 thì m = 1 và $Z_D = 8$ (O) $\Rightarrow$ Y^- là NO_3^- (nhận)

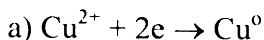
Hợp chất M là NH_4NO_3

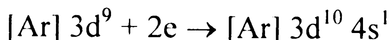
Ví dụ 5: Hãy viết phương trình hoá học và cấu hình electron tương ứng của chất đầu, sản phẩm trong mỗi tường hợp sau đây:

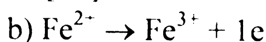
a) Cu^{2+} (Z = 29) nhận thêm 2e   b) Fe^{2+} (Z = 26) nhường bớt 1e

c) Br^{0} (Z = 35) nhận thêm 1e   d) Hg^{0} (Z = 80) nhường bớt 2e

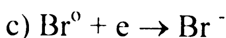
Giải

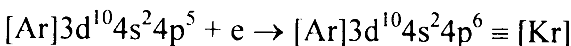

a) $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^{0}$

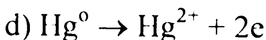

$[Ar]\ 3d^9 + 2e \rightarrow [Ar]\ 3d^{10}\ 4s^1$

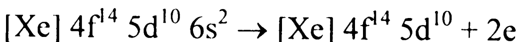

b) $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e$


$[Ar]3d^6 \rightarrow [Ar]3d^5 + 1e$


c) $Br^{0} + e \rightarrow Br^{-}$


$[Ar]3d^{10}4s^24p^5 + e \rightarrow [Ar]3d^{10}4s^24p^6 \equiv [Kr]$


d) $Hg^{0} \rightarrow Hg^{2+} + 2e$


$[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2 \rightarrow [Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10} + 2e$

Kí hiệu [Ar] chỉ cấu hình e của nguyên tử Ar (Z = 18)

[Kr]   Kr (Z = 36)

[Xe]   Xe (Z = 54)

Ví dụ 6: 1. Hãy dùng kí hiệu ô lượng tử biểu diễn các trường hợp số lượng electron trong một obitan nguyên tử.

2. Mỗi phân tử XY_3 có tổng các hạt proton, nơtron, electron bằng 196; trong đó, số hạt mang điện nhiều hơn số hạt không mang điện là 60, số hạt mang điện của X ít hơn số hạt mang điện của Y là 76.

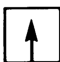
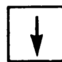
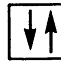
a) Hãy xác định kí hiệu hoá học của X,Y và XY_3.

b) Viết cấu hình electron của nguyên tử X,Y.

c) Dựa vào phản ứng oxi hoá - khử và phản ứng trao đổi, hãy viết phương trình phản ứng (ghi rõ điều kiện, nếu có) các trường hợp xảy ra tạo thành XY_3.

Giải

1. Có ba trường hợp:

  hay   hay 

Obitan nguyên tử: trống có 1e có 2e

2. a) Kí hiệu số đơn vị điện tích hạt nhân của X là Z_X, Y là Z_Y ; số nơtron (hạt không mang điện) của X là N_X , Y là N_Y. Với XY_3, ta có các phương trình:

Tổng số ba loại hạt: $2Z_X + 6Z_Y + N_X + 3N_Y = 196$ (1)

$2Z_X + 6Z_Y - N_X - 3N_Y = 60$ (2)

$6Z_Y - 2Z_X = 76$ (3)

Cộng (1) với (2) và nhân (3) với 2, ta có: $\begin{cases} 4Z_X + 12Z_Y = 256 \\ 12Z_Y - 4Z_X = 152 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Z_X = 13 \\ Z_Y = 17 \end{cases}$

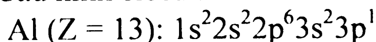
Vậy X là nhôm, Y là clo. XY_3 là $AlCl_3$.

b) Cấu hình electron:

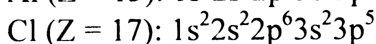
Al (Z = 13): $1s^22s^22p^63s^23p^1$

Cl (Z = 17): $1s^22s^22p^63s^23p^5$

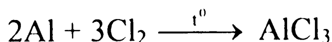
Các phương trình phản ứng tạo thành $AlCl_3$:



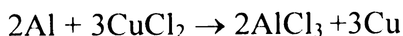
$2Al + 3Cl_2 \xrightarrow{t^0} AlCl_3$



$2Al + 3CuCl_2 \rightarrow 2AlCl_3 + 3Cu$



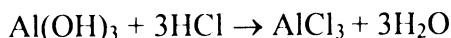
$Al_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2O$



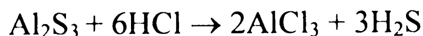
$Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O$



$Al_2S_3 + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2S$



$NaAlO_2 + 4HCl \rightarrow AlCl_3 + NaCl + 2H_2O$



$Al_2(SO_4)_3 + 3BaCl_2 \rightarrow 2AlCl_3 + 3BaSO_4\downarrow$



Ví dụ 7: Có cấu hình electron $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$ (1)



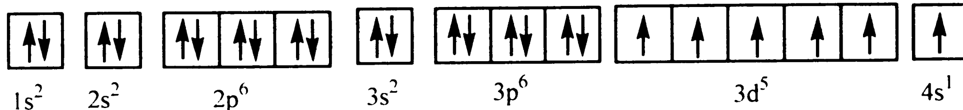
a) Dùng kí hiệu ô lượng tử biểu diễn cấu hình electron (1).

b) Cấu hình electron (1) là cấu hình electron của nguyên tử hay ion ? Tại sao ?

c) Cho biết tính chất hoá học đặc trưng của ion hay nguyên tử ứng với cấu hình electron (1), hãy viết một phương trình phản ứng để minh họa.

Giải

a) Dùng ô lượng tử biểu diễn cấu hình:

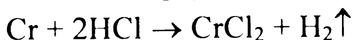


$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^5$ $4s^1$

b) (1) là cấu hình electron của nguyên tử vì cấu hình d bán bão hoà nên thuộc kim loại chuyển tiếp (theo HTTH các nguyên tố). Thuộc kim loại chuyển tiếp thì ion không thể là anion; nếu là cation, số e = 24 thì Z có thể là 25, 26, 27 ... Không có cấu hình cation nào ứng với các số liệu này. Vậy Z chỉ có thể là 24.

(Nguyên tố Ga có cấu hình [Ar] $3d^{10}4s^24p^1$, ion Ga^{2+} có cấu hình [Ar] $3d^{10}4s^1$ bền nên không thể căn cứ vào lớp ngoài cùng $4s^1$ để suy ra nguyên tử).

c) Z = 24 ⇒ Nguyên tố Cr, kim loại (chuyển tiếp). Dạng đơn chất có tính khử.



$$Cr + 2HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2\uparrow$$

Ví dụ 7: Biết $E_n = -13.6.\dfrac{Z^2}{n^2}$ (n: số lượng tử chính, Z: số đơn vị điện tích hạt nhân).

a) Tính năng lượng 1e trong trường lực một hạt nhân của hệ N^{6+}, C^{5+}, O^{7+}.

b) Qui luật liên hệ giữa E_n với Z tính được ở trên phản ánh mối liên hệ nào giữa hạt nhân với electron trong các hệ đó ?

c) Trị số năng lượng tính được có quan hệ với năng lượng ion hoá của mỗi hệ trên hay không? Tính năng lượng ion hoá của mỗi hệ.

Giải

a) Theo đầu bài, n phải bằng 1 nên ta tính E_1.

Do đó công thức là $E_1 = -13{,}6\ Z^2$ (eV) (2')

Thứ tự theo trị số Z:

$Z = 6 \Rightarrow C^{5+}$: $(E_1)\ C^{5+} = -13{,}6.6^2 = -489{,}6$ eV

$Z = 7 \Rightarrow N^{6+}$: $(E_1)\ N^{6+} = -13{,}6.7^2 = -666{,}4$ eV

$Z = 8 \Rightarrow O^{7+}$: $(E_1)\ O^{7+} = -13{,}6.8^2 = -870{,}4$ eV

b) Quy luật liên hệ E_1 với Z: Z càng tăng E_1 càng âm (càng thấp). Qui luật này phản ánh tác dụng lực hút hạt nhân tới e được xét: Z càng lớn lực hút càng mạnh ⇒ năng lượng càng thấp ⇒ hệ càng bền, bền nhất là O^{7+}.

c) Trị năng lượng đó có liên hệ với năng lượng ion hoá, cụ thể:

C^{5+}: $I_6 = -(E_1, C^{5+}) = +489{,}6$ eV.

N^{6+}: $I_7 = -(E_1, N^{6+}) = +666{,}4$ eV.

O^{7+}: $I_8 = -(E_1, O^{7+}) = +870{,}4$ eV.

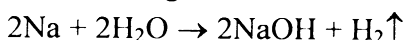
Ví dụ 8: Các vi hạt có cấu hình electron phân lớp ngoài cùng: $3s^1$, $3s^2$, $3p^3$, $3p^6$ là nguyên tử hay ion ? Tại sao ? Hãy dẫn ra một phản ứng hoá học (nếu có) để minh hoạ tính chất hoá học đặc trưng của mỗi vi hạt. *Cho biết*: Các vi hạt này là ion hoặc nguyên tử của nguyên tố thuộc nhóm A và nhóm VIII (0).

Giải

Cấu hình electron của các lớp trong của các vi hạt là $1s^22s^22p^6$, ứng với cấu hình của [Ne].

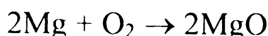
- Cấu hình $[Ne]3s^1$ chỉ có thể ứng với nguyên tử Na (Z = 11), không thể ứng với ion.

Na là kim loại điển hình, có tính khử rất mạnh. *Thí dụ:* Na tự bốc cháy trong H_2O ở nhiệt độ thường.



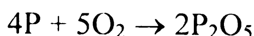
$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow$$

• Cấu hình $[Ne]3s^2$ ứng với nguyên tử Mg (Z = 12), không thể ứng với ion. Mg là kim loai hoạt động. Mg cháy rất mạnh trong oxi và cả trong CO_2.



$$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$$

• Cấu hình $[Ne]\ 3s^23p^3$ ứng với nguyên tử P (Z = 15), không thể ứng với ion. P là phi kim hoạt động. P cháy mạnh trong oxi.



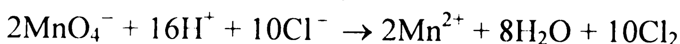
$$4P + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$$

• Cấu hình $[Ne]\ 3s^23p^6$:

- Trường hợp vi hạt có Z = 18. Đây là Ar, một khí trơ.

- Vi hạt có Z < 18. Đây là ion âm:

+ Z = 17. Đây là Cl^-, chất khử yếu. *Thí dụ:*



$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10Cl_2$$

+ Z = 16. Đây là S^{2-}, chất khử tương đối mạnh. *Thí dụ:*



$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O$$

+ Z = 15. Đây là P^{3-}, rất không bền, khó tồn tại.

- Vi hạt có Z > 18. Đây là ion dương:

+ Z = 19. Đây là K^+, chất oxi hoá rất yếu, chỉ bị khử dưới tác dụng của dòng điện (điện phân KCl hoặc KOH nóng chảy).

+ Z = 20. Đây là Ca^{2+}, chất oxi hoá yếu, chỉ bị khử dưới tác dụng của dòng điện (điện phân $CaCl_2$ nóng chảy).

DẠNG 2: TÍNH THEO PHẦN TRĂM CÁC ĐỒNG VỊ

Ví dụ 1: Trong tự nhiên đồng có hai đồng vị $^{65}_{29}Cu$ và $^{63}_{29}Cu$. Nguyên tử khối trung bình của Cu là 63,54. Tính phần trăm khối lượng của ^{63}Cu trong $Cu(OH)_2.CuCO_3$. (cho O = 16 ; H = 1 ; C = 12)

Giải

Gọi x là % đồng vị $^{63}Cu \Rightarrow$ % đồng vị $^{65}_{29}Cu$ là (100 - x) (0 < x < 100). Ta có:

$$\frac{63x + 65(100 - x)}{100} = 63,54 \rightarrow x = 73\%$$

Cứ 1 mol $Cu(OH)_2.CuCO_3$ chứa 2 mol Cu ứng với 1,46 mol ^{63}Cu

$$\Rightarrow \%\ ^{63}Cu = \frac{63.1,46.100\%}{63,54.2 + 17.2 + 12 + 16.3} = 41,6\%$$

Ví dụ 2: Tính khối lượng nguyên tử trung bình của argon và kali biết rằng trong tự nhiên:

- Argon có 3 đồng vị: $^{36}_{18}Ar$ (0,3%), $^{38}_{18}Ar$ (0,06%), $^{40}_{18}Ar$ (99,6 %)

- Kali có 3 đồng vị: $^{39}_{19}K$ (93,08%), $^{40}_{19}K$ (0,012%), $^{41}_{19}K$ (6,9%) .

Từ kết quả trên hãy giải thích vì sao nguyên tử có số hiệu nguyên tử nhỏ lại có khối lượng nguyên tử trung bình lớn hơn và ngược lại.

Giải

$$\overline{M}_{Ar} = \frac{0,3.36 + 0,06.38 + 99,6.40}{100} = 39,9708;$$

$$\overline{M}_{K} = \frac{93,08.39 + 0,012.40 + 6,9.41}{100} = 39,135$$

Ta thấy argon có nguyên tử khối lớn hơn kali, trong khi đó số hiệu nguyên tử argon lại nhỏ hơn kali. Sở dĩ như vậy là do argon có đồng vị có số khối cao chiếm tỷ lệ cao nhất, còn ở kali thì đồng vị có số khối thấp nhất lại chiếm tỷ lệ cao nhất.

Ví dụ 3: Hiđro được điều chế bằng phương pháp điện phân nước, hiđro đó gồm 2 loại đồng vị $^{1}_{1}H$ và $^{2}_{1}D$. Hỏi trong 180 gam nước nói trên có bao nhiêu gam đồng vị $^{2}_{1}D$, biết khối lượng nguyên tử trung bình của hiđro là 1,008.

Giải

Đặt x là % đồng vị $^{1}_{1}H$ ⇒ % đồng vị $^{2}_{1}D$ là (100 - x) (0 < x < 100). Ta có:

$$\overline{A}_{H} = \frac{x + 2(100 - x)}{100} = 1,008 \Rightarrow x = 99,2\%$$

⇒ Phần trăm đồng vị $^{2}_{1}D$ là 100% - 99,2% = 0,8%

Trong $\frac{180}{18} = 1$ mol H_2O có 2 mol H ứng với $\frac{2.0,8}{100} = 0,016$ mol $^{2}_{1}D$

⇒ Khối lượng $^{2}_{1}D$ chứa trong 180 gam H_2O là 2.0,16 = 0,32 gam

Ví dụ 4: Khối lượng nguyên tử trung bình của brom là 79,91 . Brom có 2 đồng vị là $^{79}_{35}Br$ và $^{81}_{35}Br$. Có bao nhiêu phần trăm khối lượng đồng vị $^{79}_{35}Br$ trong muối $NaBrO_3$?

Giải

Gọi x là phần trăm đồng vị $^{79}_{35}Br$

⇒ Phần trăm đồng vị $^{81}_{35}Br$ là (100 - x) (0 < x < 100). Ta có:

$$\overline{A}_{Br} = \frac{79x + 81(100 - x)}{100} = 79,91 \Rightarrow x = 54,5\%$$

Cứ 1 mol $NaBrO_3$ có 1 mol Br ứng với 0,545 mol $^{79}_{35}Br$

⇒ Phần trăm khối lượng của ${}^{79}_{35}Br$ trong $NaBrO_3$ là

$$\%{}^{79}_{35}Br = \frac{79.0,545.100\%}{23 + 79,91 + 16.3} = 28,53\%$$

DẠNG 3: BÀI TẬP VỀ CÁC SỐ LƯỢNG TỬ

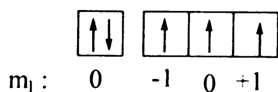
Ví dụ 1: X là một nguyên tố nhóm A, hợp chất khí với hiđro của X có dạng XH_3. Electron cuối cùng trên nguyên tử X có tổng 4 số lượng tử bằng 4,5. (quy ước m_l: từ $-l$ đến $+l$). Xác định tên nguyên tố X.

Giải

X là một nguyên tố nhóm A, hợp chất khí với hiđro của X có dạng XH_3

⇒ X thuộc nhóm VA

Ta có sự phân bố electron vào các obitan như sau:



m_l : 0 -1 0 +1

Vậy electron cuối cùng có $l = 1$; $m_l = +1$; $m_S = +\frac{1}{2}$ ⇒ 1 + 1 + 0,5 + n = 4,5

⇒ n = 2 ⇒ Cấu hình electron đầy đủ: $1s^2 2s^2 2p^5$ ⇒ $Z_X = 7$ (N)

Ví dụ 2: Xác định nguyên tử mà electron cuối cùng điền vào obitan có các số lượng tử:

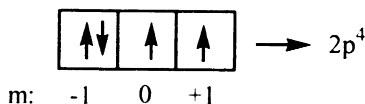
a) n = 2; $l = 1$; m = + 1; $m_S = -1/2$ b) n = 3; $l = 0$; m = 0; $m_S = +1/2$

c) n = 4; $l = 1$; m = -1; $m_S = -1/2$ d) n = 3; $l = 2$; m = - 2; $m_S = -1/2$

Giải

a) n = 2 ⟶ Nguyên tử có 2 lớp electron

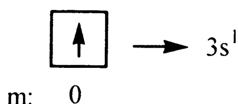
$l = 1$; m = +1 ; $m_S = -1/2$ ⇒ Electron cuối cùng thuộc phân lớp 2p và mũi tên đi xuống



⇒ Cấu hình electron đầy đủ: $1s^2 2s^2 2p^4$ ⇒ Z = 8 (O)

b) n = 3 ⇒ Nguyên tử có 3 lớp electron

$l = 0$; m = 0 ; $m_S = +1/2$ ⇒ Electron cuối cùng thuộc phân lớp 3s và mũi tên đi lên



⇒ Cấu hình electron đầy đủ: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ⇒ Z = 11 (Na)

c) n = 4 ⟶ Nguyên tử có 4 lớp electron

$l = 1$; m = -1 ; m_S = - 1/2 ⇒ Electron cuối cùng thuộc phân lớp 4p và mũi tên đi xuống

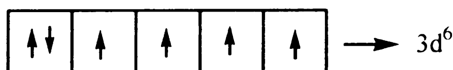


m: -1 0 $+1$

⇒ Cấu hình electron đầy đủ: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^4$ ⇒ Z = 34 (Se)

d) n = 3 ⇒ Nguyên tử có 3 lớp electron

$l = 2$; m = -2 ; m_S = - 1/2 ⇒ Electron cuối cùng thuộc phân lớp 3d và mũi tên đi xuống

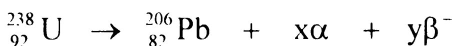


m: -2 -1 0 $+1$ $+2$

⇒ Cấu hình electron đầy đủ: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$ ⇒ Z = 26 (Fe)

DẠNG 4: BÀI TẬP VỀ PHẢN ỨNG HẠT NHÂN

Ví dụ 1: $^{238}_{92}U$ là một chất phóng xạ. Sau nhiều phân rã liên tiếp mà thời gian sống của các hạt nhân trung gian là đủ ngắn để có thể bỏ qua sự có mặt của chúng trong các sản phẩm chuyển hoá. Phương trình phóng xạ như sau:

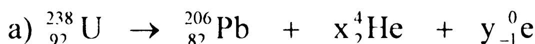


$$^{238}_{92}U \rightarrow \ ^{206}_{82}Pb + x\alpha + y\beta^-$$

a) Xác định các hệ số x và y.

b) Thực nghiệm cho biết tại thời điểm khảo sát một mẫu đá ura nynit có tỉ lệ giữa khối lượng $^{238}_{92}U$ còn lại và khối lượng $^{206}_{82}Pb$ là 0,0453. Chu kì bán huỷ của $^{238}_{92}U$ là $4,55921.10^9$ năm. Hãy tính tuổi của mẫu đá ura nynit đó.

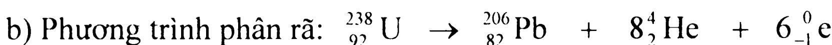
Giải



a) $^{238}_{92}U \rightarrow \ ^{206}_{82}Pb + x\,^{4}_{2}He + y\,^{0}_{-1}e$

Áp dụng định luật bảo toàn nuclôn và định luật bảo toàn điện tích, ta có hệ:

$$\begin{cases} 206 + 4x + y.0 = 238 \\ 82 + 2x - y = 92 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 8 \\ y = 6 \end{cases}$$



b) Phương trình phân rã: $^{238}_{92}U \rightarrow \ ^{206}_{82}Pb + 8\,^{4}_{2}He + 6\,^{0}_{-1}e$

Gọi t là tuổi của mẫu đá.

Ta có: Số hạt ^{238}U còn lại ở thời điểm t phân rã là

$$N = N_0 2^{-\frac{t}{t_{1/2}}} \Rightarrow m_{^{238}U} = \frac{238N}{N_A} = \frac{238N_0.2^{-\frac{t}{t_{1/2}}}}{N_A} \qquad (1)$$

Số hạt ^{206}Pb tạo thành bằng số hạt ^{238}U phân rã:

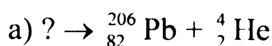
$$\Delta N = N_0 - N = N_0(1 - 2^{-\frac{t}{t_{1/2}}}) \Rightarrow m_{^{206}Pb} = \frac{206\Delta N}{N_A} = \frac{206N_0.(1 - 2^{-\frac{t}{t_{1/2}}})}{N_A} \quad (2)$$

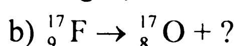
$$(1)(2) \Rightarrow \frac{m_{^{238}U}}{m_{^{206}Pb}} = \frac{238.2^{-\frac{t}{t_{1/2}}}}{206.(1 - 2^{-\frac{t}{t_{1/2}}})} = \frac{238}{206.(2^{\frac{t}{t_{1/2}}} - 1)} = 0{,}0453$$

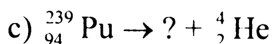
$$\Rightarrow t = \frac{t_{1/2}.\ln(\frac{238}{206.0,0453} + 1)}{\ln 2} = \frac{4,55921.10^9.\ln(\frac{238}{206.0,0453} + 1)}{\ln 2} = 2,155.10^{10} \text{ năm}$$

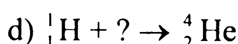
Vậy tuổi của mẫu đá ura nynit đó là $2,155.10^{10}$ năm.

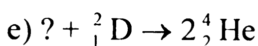
Ví dụ 2: Hoàn thành các phương trình phản ứng hạt nhân sau:


a) $? \rightarrow {}^{206}_{82}Pb + {}^{4}_{2}He$


b) ${}^{17}_{9}F \rightarrow {}^{17}_{8}O + ?$


c) ${}^{239}_{94}Pu \rightarrow ? + {}^{4}_{2}He$


d) ${}^{1}_{1}H + ? \rightarrow {}^{4}_{2}He$

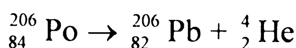

e) $? + {}^{2}_{1}D \rightarrow 2{}^{4}_{2}He$

Đối với mỗi định luật bảo toàn được áp dụng để lập phương trình trên, hãy phân tích một ví dụ để minh hoạ.

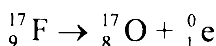
Giải

Kí hiệu ${}^{A}_{Z}X$ là hạt nhân nguyên tử chưa biết. Áp dụng định luật bảo toàn số nuclôn và định luật bảo toàn điện tích, ta có:

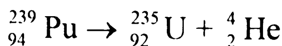
a) A = 206 + 4 = 210 ; Z = 82 + 2 = 84 (Po)


${}^{206}_{84}Po \rightarrow {}^{206}_{82}Pb + {}^{4}_{2}He$

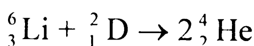
b) A = 17 - 17 = 0 ; Z = 9 - 8 = 1


${}^{17}_{9}F \rightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{0}_{1}e$

c) A = 239 - 4 = 235 ; Z = 94 - 2 = 92 (U)


${}^{239}_{94}Pu \rightarrow {}^{235}_{92}U + {}^{4}_{2}He$

d) A = 2.4 - 2 = 6 ; Z = 2.2 - 1 = 3


${}^{6}_{3}Li + {}^{2}_{1}D \rightarrow 2{}^{4}_{2}He$

Ví dụ 3: a) Urani trong thiên nhiên chứa 99,28% ^{238}U (có thời gian bán huỷ là $4,5.10^9$ năm) và 0,72% ^{235}U (có thời gian bán huỷ là $7,1.10^8$ năm). Tính tốc độ phân rã mỗi đồng vị trên trong 10 gam U_3O_8 mới điều chế.

b) Mari và Pie Curi điều chế ^{226}Ra từ quặng Urani trong thiên nhiên. ^{226}Ra được tạo ra từ đồng vị nào trong hai đồng vị trên ?

Giải

a) Tốc độ phân huỷ hạt nhân dược tính theo phương trình $H = \lambda N$ (1)

λ là hằng số tốc độ phân huỷ

N là tổng số hạt nhân phóng xạ có ở thời điểm xét

+ Trước hết cần tìm k. Ta có: $k = \dfrac{0,6931}{t_{1/2}}$ (2)

$t_{1/2}$ là thời gian bán huỷ đầu bài đã cho.

+ Tiếp đến tìm N như sau:

Nguyên tử khối trung bình của U: $\dfrac{238.99,28 + 235.0,72}{100} = 237,9784$

Số mol U_3O_5 có trong 10 gam U_3O_8 là: $\dfrac{10}{3.237,9784 + 8.16} = 1,18774.10^{-2}$ mol

- Số hạt nhân Urani có tổng cộng là: $1,18774.10^{-2}.6,022.10^{23}.3 = 2,14577.10^{22}$.

Trong đó: $N(^{238}U) = 2,14577.10^{22}.0,9928 = 2,13.10^{22}$

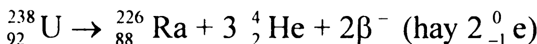
$N(^{235}U) = 2,14577.10^{22}.0,0072 = 1,545.10^{20}$

+ Dùng phương trình (1) để tính tốc độ phân rã của từng loại hạt nhân Urani

^{238}U có $H_{238} = \dfrac{0,6931.2,13.10^{22}}{4,5.10^{9}.60.60.24.365} = 1,0410^{5}$ hạt nhân/giây

^{235}U có $H_{235} = \dfrac{0,6931.1,545.10^{20}}{7,1.10^{8}.60.60.24.365} = 4,78.10^{3}$ hạt nhân/giây

b) Dựa vào định luật bảo toàn số nuclôn và bảo toàn điện tích, ta có phương trình



$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{226}_{88}Ra + 3\,{}^{4}_{2}He + 2\beta^{-}$ (hay $2\,{}^{0}_{-1}e$)

Vậy ^{226}Ra được điều chế từ ^{238}U.

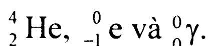
Ví dụ 4: a) ^{238}U tự phân rã liên tục thành một đồng vị bền của chì. Tổng cộng có 8 hạt α được phóng ra trong quá trình đó. Hãy giải thích và viết phương trình phản ứng chung của quá trình này.

b) Uran có cấu hình electron $[Rn]5f^{3}6d^{1}7s^{2}$. Nguyên tử này có bao nhiêu electron độc thân ? Có thể có mức oxi hoá cao nhất là bao nhiêu ?

c) UF_6 là chất lỏng dễ bay hơi được ứng dụng phổ biến để tách các đồng vị uran. Hãy viết phương trình phản ứng có UF_6 được tạo thành khi cho UF_4 tác dụng với ClF_3.

Giải

a) U^{238} tự phóng xạ tạo ra đồng vị bền $^{x}_{92}Pb$ cùng với ba loại hạt cơ bản:



$^{4}_{2}He$, $^{0}_{-1}e$ và $^{0}_{0}\gamma$.

Theo định luật bảo toàn số khối: x = 238 - 8.4 = 206.

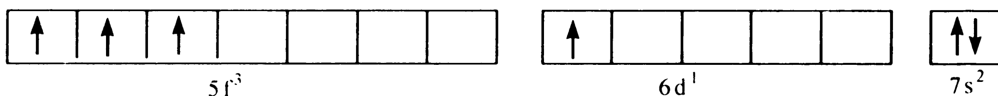
Vậy có $^{206}_{82}Pb$.

Theo định luật bảo toàn điện tích: $\dfrac{92-(82+8.2)}{-1}=6$

Vậy có 6 hạt ${}_{-1}^{0}e$ hay β^-

Phương trình chung: ${}_{92}^{238}U \rightarrow {}_{82}^{206}Pb + 8\,{}_{2}^{4}He + 6\,{}_{-1}^{0}e$

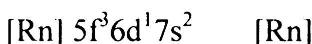
b) Cấu hình electron $[Rn]5f^36d^17s^2$ có số electron ngoài được biểu diễn như sau:



Vậy nguyên tử ${}_{92}^{238}U$ có 4 electron độc thân (chưa ghép đôi); mức (số) oxi hoá cao nhất + 6 vì

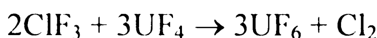


$U^0 \rightarrow U^{+6} + 6e$



$[Rn]\,5f^36d^17s^2$ $\quad$ $[Rn]$

c) Phản ứng:



$2ClF_3 + 3UF_4 \rightarrow 3UF_6 + Cl_2$

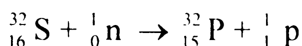
Ví dụ 5: ${}^{32}P$ phân rã β^- với chu kì bán huỷ là 14,28 ngày, được điều chế bằng phản ứng giữa nơtron với hạt nhân ${}^{32}S$.

a) Viết các phương trình phản ứng hạt nhân để điều chế ${}^{32}P$ và biểu diễn sự phân rã phóng xạ ${}^{32}P$.

b) Có hai mẫu phóng xạ ${}^{32}P$ được kí hiệu là mẫu I và mẫu II. Mẫu I có hoạt độ phóng xạ 20 μCi được lưu giữ trong bình đặt tại buồng làm mát có nhiệt độ 10^0C. Mẫu II có hoạt độ phóng xạ 2 μCi bắt đầu được lưu giữ cùng thời điểm với mẫu I nhưng ở nhiệt độ 20^0C. Khi hoạt độ phóng xạ của mẫu II chỉ còn 5.10^{-1} μCi thì lượng lưu huỳnh xuất hiện trong bình chứa mẫu I là bao nhiêu gam? Trước khi lưu giữ trong bình không có lưu huỳnh. *Cho:* 1Ci = $3{,}7.10^{10}$ Bq (1 Bq = 1 phân rã/giây); số Avogadro $N_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}; hoạt độ phóng xạ $A = \lambda N$ (λ là hằng số tốc độ phân rã, N là số hạt nhân phóng xạ ở thời điểm t).

Giải

a) Phương trình phản ứng hạt nhân điều chế ${}^{32}P$:



${}_{16}^{32}S + {}_{0}^{1}n \rightarrow {}_{15}^{32}P + {}_{1}^{1}p$

Và phân rã phóng xạ ${}^{32}P$: ${}_{15}^{32}P \rightarrow {}_{16}^{32}S + \beta^-$

b) $\dfrac{A}{A_o} = \dfrac{5.10^{-1}}{2} = \dfrac{1}{4} = \dfrac{1}{2^{\frac{t}{t_{1/2}}}} \Rightarrow t = 2t_{1/2}$

Vậy thời gian lưu giữ là 2 chu kì bán huỷ.

Tốc độ phóng xạ không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu và nhiệt độ, nên sau thời gian t đó lượng ${}^{32}P$ của mẫu I chỉ còn 1/4 so với ban đầu.

Số hạt nhân ^{32}P của mẫu I còn lại sau thời gian t phân rã là

$$N = \frac{N_0}{4} = \frac{A_0}{4k} \text{ (vì } A_0 = kN_0)$$

$\Rightarrow$ Số hạt nhân ^{32}P bị phân rã ở mẫu I cũng chính là số hạt nhân ^{32}S tạo thành:

$$\Delta N = N_0 - N = \frac{3}{4}N_0 = \frac{3A_0}{4k}$$

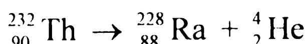
Cứ 1 mol ^{32}S ứng với N_A nguyên tử có khối lượng 32 gam.

$\Rightarrow$ Khối lượng ^{32}S tạo thành là:

$$\frac{3.A_0.32}{4.kN_A} = \frac{24A_0}{kN_A} = \frac{24A_0.t_{1/2}}{0,693.N_A} = \frac{24.20.3,7.10^7.32.14,28.24.60.60}{0,693.6,02.10^{23}} = 5,25.10^{-8} \text{ gam}$$

Ví dụ 6: Sự phân huỷ phóng xạ của ^{232}Th tuân theo phản ứng bậc I. Nghiên cứu về sự phân huỷ phóng xạ của thori đioxit, người ta biết chu kì bán huỷ của ^{232}Th là $1,39.10^{10}$ năm. Hãy tính số hạt α bị bức xạ trong 1 giây cho 1 gam thori đioxit tinh khiết. Cho số Avogađro $N_A = 6,022.10^{23}$ mol^{-1}.

Giải



$$^{232}_{90}Th \rightarrow {}^{228}_{88}Ra + {}^{4}_{2}He$$

Vì ThO_2 phân huỷ phóng xạ theo phản ứng bậc I nên chu kì bán huỷ được tính theo biểu thức:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \text{ hay } k = \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

Vậy hằng số tốc độ $k = \dfrac{0,693}{1,39.10^{10}.365.24.3600} = 1,58.10^{-18}\ (s^{-1})$

Trong 264 gam ThO_2 tinh khiết chứa $6,022.10^{23}$ hạt ^{232}Th. Vậy trong 1 gam ThO_2 tinh khiết chứa: $\dfrac{6,022.10^{23}.1}{264} = 2,28.10^{21}$ hạt ^{232}Th.

Tốc độ phân huỷ của ThO_2 được biểu diễn bằng biểu thức:

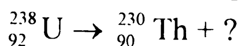
$$v = -\frac{dN}{dt} = kN$$

Do vậy số hạt α bị bức xạ trong 1 giây bởi 1 gam ThO_2 tinh khiết sẽ là

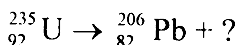
$$v = -\frac{dN}{dt} = 1,58.10^{-18}.2,28.10^{21} = 3,60.10^3\ (s^{-1}).$$

Nghĩa là có $3,60.10^3$ hạt α bị bức xạ trong 1 giây.

Ví dụ 7: a) Hoàn thành phương trình phản ứng sau đây. Có định luật nào được áp dụng khi hoàn thành phương trình phản ứng trên ?

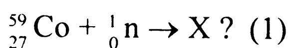


$^{238}_{92}U \rightarrow ^{230}_{90}Th + ?$

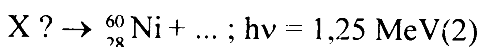


$^{235}_{92}U \rightarrow ^{206}_{82}Pb + ?$

b) Liệu pháp phóng xạ được ứng dụng rộng rãi để chữa ung thư. Cơ sở của liệu pháp đó là sự biến đổi hạt nhân.



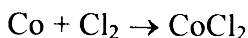
$^{59}_{27}Co + ^{1}_{0}n \rightarrow X ?$ (1)



$X ? \rightarrow ^{60}_{28}Ni + ... ; h\nu = 1,25$ MeV(2)

α) Hãy hoàn thành phương trình của sự biến đổi hạt nhân trên và nêu rõ định luật nào được áp dụng để hoàn thành phương trình.

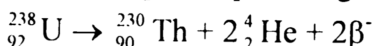
β) Hãy cho biết điểm khác nhau giữa phản ứng hạt nhân với phản ứng oxi hoá-khử (lấy thí dụ từ phản ứng (2) và phản ứng:



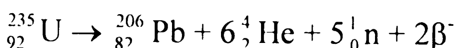
$Co + Cl_2 \rightarrow CoCl_2$

Giải

a) Các phương trình phản ứng:



$^{238}_{92}U \rightarrow ^{230}_{90}Th + 2\,^{4}_{2}He + 2\beta^-$



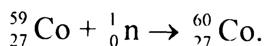
$^{235}_{92}U \rightarrow ^{206}_{82}Pb + 6\,^{4}_{2}He + 5\,^{1}_{0}n + 2\beta^-$

Các định luật bảo toàn số khối và định luật bảo toàn điện tích được áp dụng khi hoàn thành phương trình trên.

b)

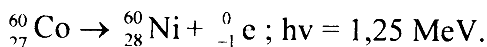
α) Định luật bảo toàn vật chất nói chung, định luật bảo toàn số khối và bảo toàn điện tích nói riêng, được áp dụng:

Điện tích: $27 + 0 = 27$; Số khối: $59 + 1 = 60 \Rightarrow$ X là $^{60}_{27}Co$.



$^{59}_{27}Co + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{60}_{27}Co.$

Số khối: $60 = 60$; Điện tích: $27 = 28 + x \rightarrow x = -1$. Vậy có $^{0}_{-1}e$.



$^{60}_{27}Co \rightarrow ^{60}_{28}Ni + ^{0}_{-1}e ; h\nu = 1,25$ MeV.

β) Điểm khác nhau:

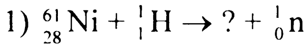
- Phản ứng hạt nhân: xảy ra tại hạt nhân, tức là sự biến đổi hạt nhân thành nguyên tố mới. Ví dụ (b) ở trên.

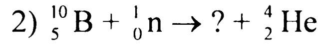
-Phản ứng hoá học (oxi hoá khử): xảy ra ở vỏ electron nên chỉ biến đổi dạng đơn chất, hợp chất. Ví dụ: $Co + Cl_2 \rightarrow Co^{2+} + 2Cl^- \rightarrow CoCl_2$

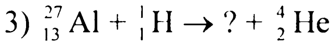
- Chất dùng trong phản ứng hạt nhân có thể là đơn chất hay hợp chất, thường dùng hợp chất. Chất dùng trong phản ứng oxi hoá khử, phụ thuộc vào câu hỏi mà phải chỉ rõ đơn chất hay hợp chất.

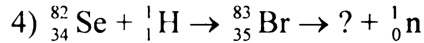
- Năng lượng kèm theo phản ứng hạt nhân lớn hơn hẳn so với năng lượng kèm theo phản ứng hoá học thông thường.

Ví dụ 8: Viết các phương trình biến đổi hạt nhân:


1) $^{61}_{28}Ni + ^{1}_{1}H \rightarrow ? + ^{1}_{0}n$

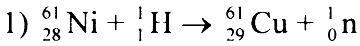

2) $^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \rightarrow ? + ^{4}_{2}He$

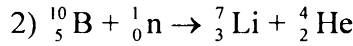

3) $^{27}_{13}Al + ^{1}_{1}H \rightarrow ? + ^{4}_{2}He$


4) $^{82}_{34}Se + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{83}_{35}Br \rightarrow ? + ^{1}_{0}n$

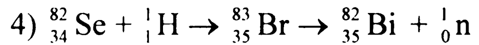
Giải

Các phương trình biến đổi hạt nhân

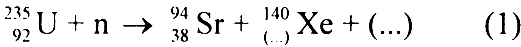

1) $^{61}_{28}Ni + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{61}_{29}Cu + ^{1}_{0}n$

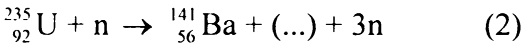

2) $^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{7}_{3}Li + ^{4}_{2}He$


3) $^{27}_{13}Al + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{24}_{12}Mg + ^{4}_{2}He$


4) $^{82}_{34}Se + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{83}_{35}Br \rightarrow ^{82}_{35}Bi + ^{1}_{0}n$

Ví dụ 9: Xét các phản ứng phân hạch sau của ^{235}U bằng nơtron nhiệt:


$^{235}_{92}U + n \rightarrow ^{94}_{38}Sr + ^{140}_{(...)}Xe + (...)$ (1)

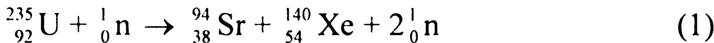

$^{235}_{92}U + n \rightarrow ^{141}_{56}Ba + (...) + 3n$ (2)

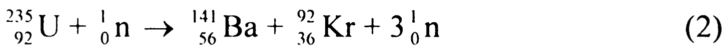
a) Hãy xác định các tiểu phân và số còn thiếu.

b) Xét phản ứng (1) nêu trên, các mảnh phân hạch không bền bị phân rã β liên tiếp tạo thành Zr và Ce. Viết phương trình phản ứng hạt nhân thu gọn và tính tổng động năng phóng thích theo MeV. Cho m (^{235}U) = 235,0493 u ; m (^{94}Zr) = 93,9063 u ; m (^{140}Ce) = 139,9054 u và 1 u = 931,5 MeV/ c^2

Giải

a) Áp dụng định luật bảo toàn số khối và định luật bảo toàn điện tích ta có:

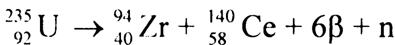

$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{94}_{38}Sr + ^{140}_{54}Xe + 2\,^{1}_{0}n$ (1)


$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{141}_{56}Ba + ^{92}_{36}Kr + 3\,^{1}_{0}n$ (2)


b) $^{94}_{38}Sr \rightarrow ^{94}_{40}Zr + 2\beta$ (3)


$^{140}_{54}Xe \rightarrow ^{140}_{58}Ce + 4\beta$ (4)

Cộng từng vế (1), (3), (4) ta được:


$^{235}_{92}U \rightarrow ^{94}_{40}Zr + ^{140}_{58}Ce + 6\beta + n$

$m_0 = m(^{235}U) = 235,0493$ u

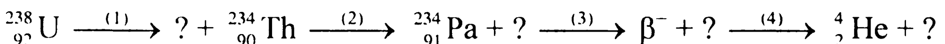
$m = m(^{94}Zr) + m(^{140}Ce) + m(n) = 93,9063 + 139,9054 + 1,00862$

$= 234,82032$ u

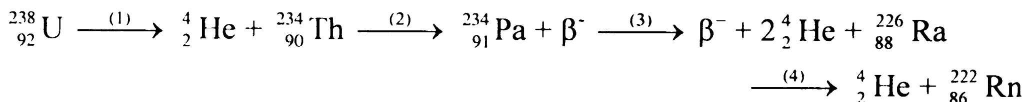
$\Rightarrow \Delta E = (m_0 - m)c^2 = (235,0493 - 234,82032) \times (931,5\ MeV/c^2) \times c^2$

$= 213,29487$ MeV

Ví dụ 10: Hãy thay mỗi dấu (?) bằng các kí hiệu thích hợp và viết phương trình phản ứng hạt nhân cho mỗi biến đổi trong dãy sau:


$^{238}_{92}U \xrightarrow{(1)} ? + ^{234}_{90}Th \xrightarrow{(2)} ^{234}_{91}Pa + ? \xrightarrow{(3)} \beta^- + ? \xrightarrow{(4)} ^{4}_{2}He + ?$

Giải



$$^{238}_{92}U \xrightarrow{(1)} {}^{4}_{2}He + {}^{234}_{90}Th \xrightarrow{(2)} {}^{234}_{91}Pa + \beta^- \xrightarrow{(3)} \beta^- + 2\,{}^{4}_{2}He + {}^{226}_{88}Ra \xrightarrow{(4)} {}^{4}_{2}He + {}^{222}_{86}Rn$$

C. BÀI TẬP

1. Cho X, Y là hai phi kim, trong nguyên tử X và Y có số hạt mang điện nhiều hơn số hạt không mang điện lần lượt là 14 và 16. Biết trong hợp chất XY_n.

- X chiếm 15,0486% về khối lượng
- Tổng số proton là 100
- Tổng số nơtron là 106

a) Xác định tên của hai nguyên tố X, Y và viết cấu hình electron nguyên tử của chúng.

b) Xác định công thức của hợp chất XY_n.

2. Tổng số proton, nơtron, electron trong nguyên tử của hai nguyên tố M và X lần lượt bằng 82 và 52. M và X tạo thành hợp chất MX_a, trong phân tử của hợp chất đó có tổng số proton của các nguyên tử bằng 77.

a) Viết cấu hình electron nguyên tử và các ion bền có thể tạo ra từ M và X.

b) Xác định công thức của hợp chất MX_a.

3. Viết cấu hình electron của các nguyên tử và ion sau ở trạng thái cơ bản:

Mn^{2+} (Z = 25) ; Cu (Z = 29) ; K (Z = 19) ; S^{2-} (Z = 16)

4. Cấu hình electron ngoài cùng của một nguyên tố X là $5p^5$. Tỉ lệ số nơtron và điện tích hạt nhân bằng 1,3962. Số nơtron trong nguyên tử X gấp 3,7 lần số nơtron trong nguyên tử Y. Khi cho 10,725 gam Y tác dụng với lượng dư X thu được 45,65 gam sản phẩm có công thức XY.

a) Viết đầy đủ cấu hình electron nguyên tử nguyên tố X.

b) Xác định số hiệu nguyên tử, số khối và tên của X, Y.

c) X và Y là kim loại hay phi kim ?

5. a) Các ion X^+, Y^- và nguyên tử Z nào có cấu hình electron là $1s^22s^22p^6$? Viết cấu hình electron của nguyên tử trung hòa X và Y ?

b) Tổng số proton, nơtron, electron trong nguyên tử của một nguyên tố A là 34. Viết cấu hình electron của nguyên tử A và cho biết nó là kim loại, phi kim hay khí hiếm.

6. Nguyên tử của nguyên tố hóa học X có tổng số các hạt proton, nơtron, electron là 180, trong đó tổng các hạt mang điện gấp 1,4324 lần số hạt không mang điện.

a) Viết cấu hình electron của nguyên tử X. Cho biết X là kim loại hay phi kim.

b) Viết cấu hình electron của nguyên tử các nguyên tố mà electron ngoài cùng là $4s^1$. Từ đó cho biết tên nguyên tố, số hiệu nguyên tử và số electron hóa trị của chúng.

7. a) Nguyên tố X, cation Y^{2+}, anion Z^- đều có cấu hình electron là $1s^22s^22p^6$. X, Y, Z là kim loại hay phi kim? Tại sao?

b) Viết cấu hình electron của Cu (Z = 29). Trên cơ sở đó hay giải thích vì sao Cu có hóa trị I và II.

8. Hoạt tính phóng xạ của $^{210}_{84}Pb$ giảm đi 6,85%, sau 14 ngày. Xác định hằng số tốc độ phân rã, chu kì bán huỷ và thời gian để cho nó bị phân rã 75%.

9. Hai hợp chất X, Y có công thức $(AB)_x$ và $(CD)_y$ với A và C là kim loại còn B và D là phi kim. X và Y có cùng tổng số electron bằng 28.

a) Xác định x, suy ra công thức có thể của X và Y

b) Chọn công thức ứng với trường hợp X, Y là hợp chất có tính cộng hóa trị cao hơn tính ion. Giải thích.

c) Viết phương trình phản ứng giữa X, Y với dung dịch HCl và gọi tên sản phẩm tạo ra.

10. Ion X^{3+} có phân lớp electron lớp ngoài cùng là $3d^2$.

a) Hãy viết cấu hình electron của nguyên tử X và ion X^{3+}. Từ đó xác định điện tích hạt nhân của X^{3+} và vị trí của X trong bảng tuần hoàn.

b) Hai electron $3d^2$ ứng với những giá trị nào của số lượng tử chính *n* và số lượng tử phụ *l* ?

13. a) Radi là nguyên tố thổ kiềm (z = 88). Hãy cho biết nguyên tố thổ kiềm tiếp theo sẽ có số thứ tự Z là bao nhiêu?

b) Sự nghiên cứu hiện nay hướng đến sự điều chế nhân tạo các nguyên tố có số thứ tự là 112, 118 vì theo dự kiến các nguyên tố này có một độ bền tương đối. Hãy giải thích điều đó dựa vào cấu hình electron của chúng.

14. Tổng số các hạt của một nguyên tố X bằng 108.

a) Viết cấu hình electron của X.

b) Xác định cấu hình electron đúng của X, biết X ở nhóm VA và có số Z < 82

15. a) Hãy chỉ ra điểm sai ở mỗi cấu hình electron sau:

(1) $1s^22s^12p^5$

(2) $1s^22s^22p^53s^23p^64s^23d^6$

(3) $1s^22s^22p^64p^64s^2$

b) Viết lại cho đúng mỗi cấu hình trên. Mỗi cấu hình đúng đó là cấu hình của hạt nào? Hãy viết một phương trình phản ứng chứng minh tính chất hoá học điển hình (nếu có) của hạt đó?

16. Cho hợp chất M_xR_y trong đó M chiếm 52,94% về khối lượng. Biết x + y = 5. Trong nguyên tử M số nơtron nhiều hơn số proton là 1. Trong nguyên tử R số nơtron bằng số proton. Tổng số hạt proton, nơtron và electron trong X là 152. Xác định công thức của X

17. Hợp chất N được tạo thành từ cation X^+ và anion Y^{2-}. Mỗi ion đều do 5 nguyên tử của hai nguyên tố tạo nên. Tổng số p trong X^+ là 11, còn tổng số electron trong Y^{2-} là 50. Hãy xác định công thức phân tử và gọi tên N, biết rằng 2 nguyên tố thuộc cùng một phân nhóm và thuộc hai chu kì liên tiếp.

18. Phân mức năng lượng cao nhất của hai nguyên tố X, Y lần lượt là $3d^x$ và $3p^y$. Cho biết x + y = 10, hạt nhân nguyên tử Y có số proton đúng bằng bằng số nơtron.

a) Viết cấu hình electron của nguyên tử X,Y và xác định X, Y.

b) Hợp chất A tạo bởi X và Y có tổng số hạt proton trong phân tử là 58. Viết phương trình ion biểu diễn quá trình hòa tan A bằng dung dịch HNO_3, biết rằng trong phản ứng Y bị oxi hóa đến mức cao nhất và chỉ làm thoát ra khí NO duy nhất.

19. $^{226}_{88}Ra$ có chu kì bán huỷ 1590 năm. Hãy tính khối lượng của mẫu Ra có cường độ phóng xạ bằng 1 Curi (1 Ci = $3,7.10^{10}$ Bq).

20. Phi kim X có electron viết sau cùng ứng với 4 số lượng tử có tổng đại số bằng 2,5. Tìm phi kim X và viết cấu hình electron, quy ước m_l nhận giá trị từ âm sang dương.

21. Phòng thí nghiệm có mẫu phóng xạ ^{198}Au với cường độ 4,0 mCi/1 gam Au. Sau 48 giờ người ta còn một dung dịch có độ phóng xạ 0,5 mCi/1 gam Au. Hãy tính số gam dung môi không phóng xạ pha với 1 gam Au để có dung dịch nói trên. Cho ^{198}Au có $T = t_{1/2}$ = 2,7 ngày đêm.

22. Một mẫu đá chứa 13,2 μg $^{238}_{92}U$ và 3,42 μg $^{206}_{82}Pb$, biết chu kì bán huỷ của $^{238}_{92}U$ là $4,51.10^9$ năm. Hãy tính tuổi của mẫu đá trên.

23. Khi bắn phá $^{235}_{92}U$ bằng một nơtron ta thu được $^{146}_{57}La$ và $^{87}_{35}Br$. Hãy viết phương của phản ứng phân hạch và tính năng lượng được giải phóng (theo Jun) đối với một nguyên tử $^{235}_{92}U$. (Cho biết khối lượng của $^{235}_{92}U$, n, $^{146}_{57}La$, $^{87}_{35}Br$ theo thứ tự là: 235,004u; 1,00862u; 145,943u; 86,912u; c = 3.10^8 m/s; 1u = $1,6605.10^{-27}$kg).

24. ^{60}Co được dùng trong y học để điều trị một số bệnh ung thư do có khả năng phát tia γ để huỷ diệt tế bào ung thư. ^{60}Co phân rã phát ra hạt β^- và tia γ, có chu kì bán huỷ là 5,27 năm.

a) Viết phương trình phản ứng phân rã hạt nhân $^{60}_{27}Co$.

b) Nếu ban đầu có 3,42 mg ^{60}Co thì sau 30 năm còn lại bao nhiêu gam?

25. Urani (Z = 92) là một nguyên tố phóng xạ tồn tại trong tự nhiên. Nó là một hỗn hợp của hai đồng vị ^{238}U (99,3%, T = $4,47.10^9$ năm) và ^{235}U (0,7%, T = $7,04.10^8$ năm). Cả hai đồng vị này đều phóng xạ α và và đều được tạo ra ở các phản ứng tổng hợp hạt nhân. Sự phân rã chúng sinh ra các lượng khác nhau của các hạt α và β^-, qua nhiều quá trình phân rã khác nhau thì sẽ dẫn đến việc hình thành các đồng vị bền $^{206}_{82}Pb$ và $^{207}_{82}Pb$ một cách tương ứng. Các quá trình này được gọi là hai chuỗi phóng xạ. Sự phóng xạ α - không chịu ảnh hưởng của các quá trình phân rã khác nhau - không chịu ảnh hưởng của sự chuyển hoá.

a) Tính số hạt α và β^- sinh ra trong hai chuỗi phóng xạ.

($^{238}U \rightarrow {}^{206}Pb$ và $^{235}U \rightarrow {}^{207}Pb$)

b) Trong chuỗi phóng xạ (họ phóng xạ), một số nguyên tố hoá học xuất hiện nhiều hơn một lần. Vậy khi nào từ hạt nhân của nguyên tố A sau khi phóng xạ lại tạo được hạt nhân khác của nguyên tố A (gần nhau).

26. Có cách viết cấu hình electron của Ni^{2+} là:

Cách 1: Ni^{2+}: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^8$

Cách 2: Ni^{2+}: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$

Áp dụng phương pháp gần đúng Slater tính năng lượng electron của Ni^{2+} với mỗi cách viết trên (theo đơn vị eV). Cách nào viết phù hợp với thực tế? Tại sao?

27. Mẫu vật KCl nặng 2,71 gam có tốc độ phân rã là 4490 phân rã/giây. KCl được dùng trong hoá phân tích dưới dạng nguyên tử đánh dấu. Người ta lại biết đồng vị phóng xạ ^{40}K chiếm tới 1,17% trong hỗn hợp đồng vị kali. Hãy xác định thời gian bán huỷ của ^{40}K và cho nhận xét về lượng ^{40}K trong cơ thể người. Cho số Avogađro $N_A = 6,023.10^{23}$.

D. HƯỚNG DẪN GIẢI

1. a) Gọi Z_X, Z_Y là số proton X, Y ; N_X, N_Y là số nơtron của X, Y. Ta có:

$$\begin{cases} Z_X + nZ_Y = 100 \\ N_X + nN_Y = 106 \end{cases} \Rightarrow Z_X + N_X + n(Z_Y + N_Y) = 206 \Rightarrow A_X + nA_Y = 206 \quad (1)$$

$$\frac{A_X}{A_X + nA_Y} = \frac{15,0486}{100} \quad (2)$$

(1)(2) $\Rightarrow A_X = Z_X + N_Y = 31$ (3)

Mặt khác: $2Z_X - N_X = 14$ (4)

(3)(4) $\Rightarrow Z_X = 15$ và $N_X = 16 \Rightarrow$ X là photpho (P)

Thay Z_X, N_X vào hệ trên ta được:

$n(N_Y - Z_Y) = 5$ (5)

Ngoài ra: $2Z_Y - N_Y = 16$ (6)

$$(5) + (6) \Rightarrow Z_Y = 16 + \frac{5}{n}$$

Do $Z_Y \in N^* \Rightarrow n = 1$ hoặc 5

Nếu $n = 1 \Rightarrow Z_Y = 21$ (Tl) (Loại)

Nếu $n = 5 \Rightarrow Z_Y = 17$ (Cl) (Nhận)

Vậy Y là clo (Cl)

Cấu hình electron nguyên tử:

P (Z = 15): $1s^22s^22p^63s^23p^3$

Cl (Z = 17): $1s^22s^22p^63s^23p^5$

b) Công thức của hợp chất là PCl_5

2. a) Kí hiệu số p, n, e trong nguyên tử X là Z, N, E theo đầu bài ta có:

$Z + N + E = 52$ (vì nguyên tử trung hoà điện Z = E)

$\Rightarrow 2Z + N = 52 \Rightarrow N = 52 - 2Z$

Đối với các nguyên tử bền (trừ H): $1 \leqslant \frac{N}{Z} \leqslant 1,5 \Rightarrow Z \leqslant 52 - 2Z \leqslant 1,5Z$

$\Rightarrow 14,85 \leqslant Z \leqslant 17,33 \Rightarrow Z = 15 ; 16 ; 17$

- Z = 15 (P) $\Rightarrow$ N = 22 $\Rightarrow$ A = 37 (loại vì photpho không có đồng vị $^{37}_{15}P$)
- Z = 16 (S) $\Rightarrow$ N = 20 $\Rightarrow$ A = 36 (loại vì lưu huỳnh không có đồng vị $^{36}_{16}S$)
- Z = 17 (Cl) $\Rightarrow$ N = 18 $\Rightarrow$ A = 35 (nhận clo có đồng vị $^{35}_{17}Cl$)

Kí hiệu số p, n, e trong nguyên tử M là Z', N', E' theo đầu bài ta có:

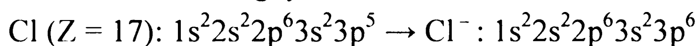
$Z' + N' + E' = 82$ hay $2Z' + N' = 82 \Rightarrow N' = 82 - 2Z' \Rightarrow \frac{82}{3,5} \leqslant Z' \leqslant \frac{82}{3}$

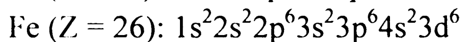
Mặt khác: $Z' = 77 - 17a \Rightarrow \frac{82}{3,5} \leqslant 77 - 17a \leqslant \frac{82}{3} \Rightarrow 2,92 \leqslant a \leqslant 3,15$

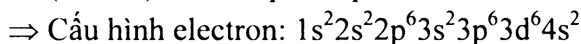
$\Rightarrow a = 3 \Rightarrow Z' = 26$ (Fe)

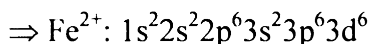
Vậy X là Cl và M là Fe

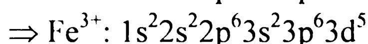
Cấu hình electron nguyên tử và ion:


Cl (Z = 17): $1s^22s^22p^63s^23p^5 \rightarrow Cl^-: 1s^22s^22p^63s^23p^6$


Fe (Z = 26): $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^6$

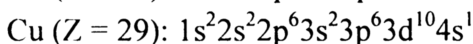

$\Rightarrow$ Cấu hình electron: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$

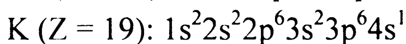

$\Rightarrow Fe^{2+}: 1s^22s^22p^63s^23p^63d^6$

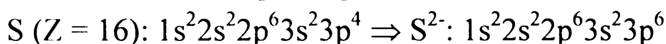

$\Rightarrow Fe^{3+}: 1s^22s^22p^63s^23p^63d^5$

b) Công thức phân tử của hợp chất là $FeCl_3$.

3. Mn (Z = 25): $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2 \Rightarrow Mn^{2+}: 1s^22s^22p^63s^23p^63d^5$


Cu (Z = 29): $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$


K (Z = 19): $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$


S (Z = 16): $1s^22s^22p^63s^23p^4 \Rightarrow S^{2-}: 1s^22s^22p^63s^23p^6$

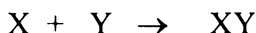
4. a) Cấu hình electron đầy đủ của X:

$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^5 \Rightarrow Z_X$ = số e = 53 $\Rightarrow \frac{N_X}{Z_X} = 1,3962$

$\Rightarrow N_X = 1,3962Z_X = 1,3962.53 = 74 \Rightarrow A_X = 53 + 74 = 127$

Vậy X là iot (I)

Số nơtron trong nguyên tử Y: $N_Y = \frac{N_X}{3,7} = \frac{74}{3,7} = 20$



$$\frac{10,725}{A_Y} \Rightarrow \frac{10,725}{A_Y} = \frac{45,65}{127 + A_Y} \Rightarrow A_Y = 39 \Rightarrow Z_Y = 39 - 20 = 19$$

Vậy Y là kali (K)

5. a) Ứng với cấu hình electron: $1s^2 2s^2 2p^6$ có các ion và nguyên tử:

Ion	Cấu hình electron của nguyên tử
Na^+ (Z = 11)	Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Mg^{2+}(Z = 12)	Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Al^{3+} (Z = 13)	Al: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
F^- (Z = 9)	F: $1s^2 2s^2 2p^5$
O^{2-} (Z = 8)	O: $1s^2 2s^2 2p^4$
N^{3-} (Z = 7)	N: $1s^2 2s^2 2p^3$
C^{4-} (Z = 6)	C: $1s^2 2s^2 2p^2$
	Ne (Z = 10): $1s^2 2s^2 2p^2$

b) Gọi Z, N lần lượt là số proton và số nơtron của A. Ta có: 2Z + N = 34

Từ điều kiện: $1 \leqslant \frac{N}{Z} \leqslant 1,5 \Rightarrow 1 \leqslant \frac{34 - 2Z}{Z} \leqslant 1,5$

$$\Rightarrow \frac{34}{3,5} \leqslant Z \leqslant \frac{34}{3} \Rightarrow 9,71 \leqslant Z \leqslant 11,33$$

- Z = 10 (Ne) ⇒ N = 34 - 20 = 14 (loại vì Ne không có đồng vị ${}^{24}_{10}Ne$)
- Z = 11 (Na) ⇒ N = 34 - 2.11 = 12 (nhận)

Cấu hình electron của Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Na là kim loại điển hình vì có 1 electron lớp ngoài cùng.

6. a) Theo đề ta có hệ: $\begin{cases} 2Z + N = 180 \\ 2Z - 1,4324N = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Z = 53 \\ N = 74 \end{cases}$

⇒ X là iot (I). Cấu hình electron của I là: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$

Iot là phi kim điển hình vì có 7 electron lớp ngoài cùng

b) Nếu nguyên tố đó thuộc nhóm A

⇒ Cấu hình electron đầy đủ: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

⇒ Z = số e = 19 ⇒ Kali (K) có 1 electron hóa trị

Nếu nguyên tố đó thuộc nhóm B thì do có lớp ngoài cùng là $4s^1$ nên ở đây xảy ra hiện tượng "bán bão hòa gấp"

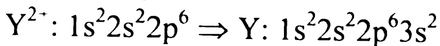
$(....3d^4 4s^1 \rightarrow ...3d^5 4s^1)$ và "bão hòa gấp" $(...3d^9 4s^2 \rightarrow ....3d^{10} 4s^1)$

⇒ Cấu hình electron đầy đủ:

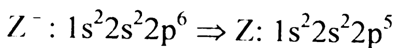
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1 \rightarrow Z = 24 \rightarrow$ Crom (Cr) có 1 ÷ 6 electron hóa trị
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1 \rightarrow Z = 29 \rightarrow$ Đồng (Cu) có 1 hoặc 2 electron hóa trị

Chú ý: Đối với các nguyên tố nhóm A thì số electron hóa trị chính là số electron lớp ngoài cùng. Còn các nguyên tố nhóm B thì bao gồm electron lớp ngoài cùng và một số electron ở phân lớp d sát lớp ngoài cùng.

7. a) X: $1s^2 2s^2 2p^6 \Rightarrow$ X là khí hiếm vì có 8 electron lớp ngoài cùng


Y^{2+}: $1s^2 2s^2 2p^6 \Rightarrow$ Y: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

$\Rightarrow$ Y là kim loại vì có 2 electron lớp ngoài cùng


Z^- : $1s^2 2s^2 2p^6 \Rightarrow$ Z: $1s^2 2s^2 2p^5$

$\Rightarrow$ Z là phi kim vì có 7 electron lớp ngoài cùng

b) Cu (Z = 29): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

Do có 1 electron lớp ngoài cùng nên Cu có hóa trị I. Tuy nhiên, còn 1 electron trên phân lớp 4s nhảy sang phân lớp 3d do hiện tượng "bão hòa gấp" liên kết yếu với obitan 3d nên dễ bị bứt ra khỏi nguyên tử Cu để tạo liên kết với nguyên tử nguyên tố khác nên Cu còn có hóa trị II.

8. Ta có: $m = m_0.e^{-kt} \Rightarrow kt = \ln\frac{m_0}{m}$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{t}\ln\frac{m_0}{m} = \frac{1}{14}\ln\frac{100}{100 - 6,85} = 0,00507\,(\text{ngày})$$

Chu kì bán huỷ: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{0,00507} = 136,7\,(\text{ngày})$

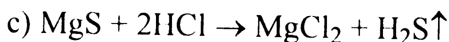
Thời gian phân rã 75% là: $t = \frac{1}{0,00507}\ln\frac{100}{100 - 75} = 273,4\,(\text{ngày})$

9. a) Nếu x ⩾ 2 thì A + B ⩽ 14 trong khoảng này không có cặp kim loại và phi kim nào thỏa mãn.

Vậy x = 1 $\Rightarrow$ A + B = 28

$\Rightarrow$ Công thức có thể của X, Y là: KF, CaO, ScN, NaCl, MgS, AlP.

b) Các chất MgS và AlP thỏa mãn X, Y với tính cộng hóa trị cao hơn tính ion do hiệu số độ âm điện = 2,5 – 1,2 = 1,3 < 1,7 và 2,1 – 1,5 = 0,6 < 1,7.


c) $MgS + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2S\uparrow$


$AlP + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + PH_3$

10. a) X^{3+}: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$ và X: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2 \Rightarrow Z_{X^{3+}} = Z_X = 23$

b) Hai electron ở 3d ứng với giá trị $n = 3$ và $l = 2$.

13. a) Nguyên tố thổ kiềm tiếp theo sẽ có số Z = 88 + 14 + 10 + 2 + 6 = 120

(5f) (6d) (8s) (7p)

b) ${}_{112}Y$ có cấu hình e: [Rn] $5f^{14}6d^{10}7s^2$ ⇒ Phân lớp 6d bão hòa.

${}_{118}Z$ có cấu hình e: [Rn] $5f^{14}6d^{10}7s^27p^6$ ⇒ Lớp vỏ có cấu trúc của một khí trơ.

14. a) $\Sigma p + \Sigma e + \Sigma n = 2Z + N = 108$

Mà: $1 \leqslant \dfrac{N}{Z} \leqslant 1{,}5 \Rightarrow \dfrac{108}{3{,}5} \leqslant Z \leqslant \dfrac{108}{3} \Rightarrow 30{,}85 \leqslant Z \leqslant 36$

⇒ Z nhận các giá trị từ 31 đến 35.

Cấu hình electron:

- Ga (Z = 31): $1s^22s^22p^63s^23p^6\,3d^{10}4s^24p^1$
- Ge (Z = 32): $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^2$
- As (Z = 33): $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^3$
- Se (Z = 34): $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^4$
- Br (Z = 35): $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^5$

b) Khi biết X thuộc nhóm VA thì có số electron ngoài cùng bằng 5

⇒ Cấu hình electron là: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^3$

15. a) (1) sai ở phân lớp $2s^1$ vì chưa đủ electron ở 2s đã điền vào 2p

(2) sai thứ tự $2p^53s^2$ chưa đủ electron

(3) sai kí hiệu số lượng từ 4 và sai thứ tự s, p ở phần đó

b) Viết đúng:

(1) $1s^22s^22p^5$ đó là cấu hình electron của F có tính oxi hoá mạnh

(2) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$ đó là cấu hình electron của Fe có tính khử

(3) $1s^22s^22p^63s^23p^6$ đó là cấu hình electron của khí trơ Ne hoặc cation K^+, Ca^{2+}... có tính oxi hoá yếu hoặc anion Cl^-, S^{2+}... có tính khử.

16. Ta có: %R = 100% - %M = 100% - 52,94% = 47,06 %

$$\Rightarrow \frac{xM}{yR} = \frac{52{,}94}{47{,}06} = \frac{27}{24} \rightarrow \frac{x(Z_M + N_M)}{y(Z_R + N_R)} = \frac{27}{24} \quad (1)$$

$$\text{Mặt khác:} \begin{cases} x + y = 5 & (2) \\ N_M - Z_M = 1 & (3) \\ N_R = Z_R & (4) \\ x(N_M + 2Z_M) + y(N_R + 2Z_R) = 152 & (5) \end{cases}$$

Thay (3)(4) vào (1) và (5) ta được:

$$\frac{x(2Z_M + 1)}{y.2Z_R} = \frac{27}{24} \rightarrow 48Z_M.x + 24x = 54Z_R.y \quad (6)$$

$$x.3Z_M + x + y.3Z_R = 152 \Rightarrow Z_R.y = \frac{152 - 3Z_Mx - x}{3} \quad (7)$$

Thay (7) vào (6) ta rút ra: $Z_M = \dfrac{2736 - 42x}{102x}$

Vì x nguyên và 0 < x < 5 → x = 1, 2, 3, 4

x	1	2	3	4
Z_M	26,4	13	8,53	6,29

⇒ x = 2 và Z_M = 13 (Al).

Thay x, Z_M vào (2) và (7) ta tìm được: y = 3, Z_R = 8 (O) ⇒ X là Al_2O_3

17. a) Xét cation $X^+ \equiv [A_xB_y]^+$

Theo đề ra ta có hệ: $\begin{cases} x + y = 5 \\ p_A.x + p_B.y = 11 \end{cases} \Rightarrow \bar{p} = \dfrac{p_A.x + p_B.y}{x + y} = \dfrac{11}{5} = 2,2$

Giả sử $p_A < p_B \Rightarrow 1 \leqslant p_A < \bar{p} = 2,2 < p_B \Rightarrow \left[\begin{array}{l} p_A = 1 \rightarrow \text{H(nhận)} \\ p_A = 2 \rightarrow \text{He(loại)} \end{array}\right.$

Thay p_A = 1 vào hệ trên, ta rút ra: $p_B = 1 + \dfrac{6}{y}$ $(1 \leqslant y \leqslant 4)$

Do $p_B \in N \Rightarrow$ y = 1 hoặc y =2 hoặc y = 3

y	1	2	3
p_B	7	4	3

Vì B là một phi kim nên chỉ có cặp nghiệm: y = 1 và p_B = 7 là phù hợp

⇒ B là Nitơ (N) ⇒ x = 5 – 1 = 4 ⇒ ion X^+ là NH_4^+

Xét ion $Y^{2-} \equiv [C_nD_m]^{2-}$ tương tự ta có hệ:

$$\begin{cases} n + m = 5 \\ p_C.n + p_D.m + 2 = 50(*) \end{cases} \Rightarrow \bar{p} = \frac{p_C.n + p_D.m}{n + m} = \frac{48}{5} = 9,6$$

Giả sử $p_C < p_D \Rightarrow p_C < \bar{p} = 9,6 \Rightarrow$ C thuộc chu kỳ 2. Do C, D thuộc cùng một nhóm và ở hai chu kì liên tiếp nên cách nhau 8 ô ⇒ $p_D - p_C = 8$

Thay m = 5 - n và $p_D = 8 + p_C$ vào phương trình (*) ta được: $p_C = \dfrac{8(1 + n)}{5}$

Điều kiện: $\begin{cases} p_C \text{ nguyên} \\ 1 \leqslant n \leqslant 4 \end{cases}$

Ta có bảng sau:

n	1	2	3	4
p_C	16/5	24/5	32/5	8

Cặp nghiệm hợp lý là: n = 4 và p_C = 8 (O).

$\Rightarrow$ m = 1, p_D = 16 (S).

$\Rightarrow$ Ion Y^{2-} là SO_4^{2-} .

Hợp chất M là $(NH_4)_2SO_4$.

18. a) Theo đề ra, phân mức năng lượng cao nhất của hai nguyên tố X, Y lần lượt là $3d^x$ và $3p^y$ → X là nguyên tố nhóm B, Y là nguyên tố nhóm A. Cả X, Y đều thuộc chu kì 3.

Cấu hình electron của Y là: $1s^22s^22p^63s^23p^y$ ($1 \leqslant y \leqslant 6$) → $P_Y = 12 + y$

Trong hạt nhân nguyên tử Y: $P_Y = N_Y = 12 + y$

y	1	2	3	4	5	6
P_X	13	14	15	16	17	18
Kết luận	loại	loại	loại	nhận	loại	loại

$\Rightarrow$ y = 4, $P_Y = N_Y = 16 \Rightarrow$ Y là S (Z = 16): $1s^22s^22p^63s^23p^4$

Do: x + y = 10 $\Rightarrow$ x = 10 - y = 10 - 4 = 6

Thứ tự phân mức năng lượng của X: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^6$.

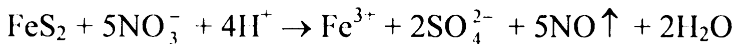
$\Rightarrow$ Cấu hình electron: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2 \Rightarrow$ X là Fe

b) Đặt CTTQ của A là:Fe_nS_m

Theo đề ra ta có phương trình:

$$26n + 16m = 58 \Rightarrow m = \frac{58 - 26n}{16} \leqslant 1 \Rightarrow 1 \leqslant n \leqslant 1,615 \Rightarrow n = 1 \text{ và } m = 2$$

$\Rightarrow$ A là FeS_2



$$FeS_2 + 5NO_3^- + 4H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 5NO\uparrow + 2H_2O$$

19. Theo biểu thức $H = -\dfrac{dN}{dt} = kN = 3,7.10^{10}$ Bq

Trong đó N là số nguyên tử Ra, còn $k = \dfrac{\ln 2}{t_{1/2}} \Rightarrow N = \dfrac{3,7.10^{10}}{0,693}.t_{1/2}$

và $t_{1/2} = 1590.365.24.60.60 = 5,014.10^{10}$ giây

$$\Rightarrow m_{Ra} = \frac{226N}{6,022.10^{23}} = \frac{226.3,7.10^{10}.5,014.10^{10}}{0,693.6,022.10^{23}} = 1 \text{ gam}$$

20. Vì X là phi kim nên $\Rightarrow l = 1$ và $n \leq 2$.

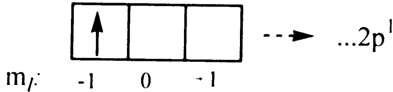
Theo đề ra ta có: $n + l + m_l + m_s = 2,5$

Thay $l = 1$ vào ta được: $n + m_l + m_s = 1,5$

Ta thấy m_s chỉ nhận một trong hai giá trị + 1/2 hoặc - 1/2, m_l chỉ nhận một trong ba giá trị +1, 0, -1.

- Nếu $m_s = +1/2 \Rightarrow n + m_l = 1$. Do $n \leq 2$ nên suy ra: n = 2 và $m_l = -1$.

⇒ Cấu hình electron lớp ngoài cùng:

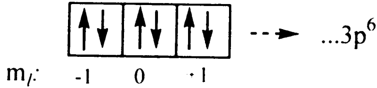


⇒ Cấu hình electron đầy đủ: $1s^2 2s^2 2p^1$ ⇒ X là bo (B).

- Nếu $m_s = -1/2 \Rightarrow n + l + m_l = 3$. Vì $l = 1 \Rightarrow n + m_l = 2$ $(n \geq 2)$

⇒ $-1 \leq m_l \leq 0 \Rightarrow m_l = -1$ ứng với n = 3 hoặc $m_l = 0$ ứng với n = 2

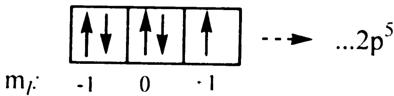
- Nếu $n = 3$, $l = 1$, $m_l = -1$, $m_s = -1/2$ ⇒ Cấu hình electron lớp ngoài cùng:



⇒ Cấu hình electron đầy đủ: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (Z = 18)

⇒ X là argon (Ar) loại vì Ar là khí hiếm.

- Nếu $n = 2$, $l = 1$, $m_l = 0$, $m_s = -1/2$ ⇒ Cấu hình electron lớp ngoài cùng:



⇒ Cấu hình electron đầy đủ: $1s^2 2s^2 2p^5$ (Z = 9) ⇒ X là Flo (F).

21. t = 48 giờ = 2 ngày đêm

Áp dụng biểu thức tốc độ của phản ứng một chiều bậc một cho phản ứng phóng xạ, ta có:

$$k = \frac{0,693}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{2,7} = 0,257 \text{ (ngày đêm)}^{-1}$$

Từ phương trình động học của phản ứng một chiều bậc nhất, ta có:

$$N = N_0 e^{-kt} \Rightarrow \frac{N}{N_0} = e^{-kt} = e^{-0,257.2} = 0,598$$

Như vậy, sau 48 giờ độ phóng xạ của mẫu ban đầu còn là

$$H = kN_0 e^{-kt} = H_0 e^{-\lambda t} = 4.0,598 = 2,392 \text{ (mCi)}$$

⇒ Số gam dung môi trơ cần dùng là: $\frac{2,392}{0,5} - 1 = 3,784$ (gam)

22. Ta có: $k = \frac{0,693}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{4,51.10^9} = 1,54.10^{-10}$ (năm)$^{-1}$

Số nguyên tử ban đầu của $^{238}_{92}U$:

$$N_0 = \frac{m_0.N_A}{238} = \frac{13,2.10^{-6}.N_A}{238}$$

Số nguyên tử $^{238}_{92}U$ còn lại sau thời gian t phân rã: $N = N_0e^{-kt}$

$$\Rightarrow \Delta N = N_0 - N = N_0(1 - e^{-kt}) = \frac{13,2.10^{-6}.N_A(1-e^{-kt})}{238}$$

Từ phương trình phân rã: $^{238}_{92}U \rightarrow {}^{206}_{82}Pb + 6\,^4_2He + 8\,^1_0n + 2\beta^-$

$\Rightarrow$ Số nguyên tử $^{238}_{92}U$ bị phân rã cũng chính là số nguyên tử $^{206}_{82}Pb$ tạo thành:

$$\frac{13,2.10^{-6}.N_A(1-e^{-\lambda t})}{238} = \frac{3,42.10^{-6}.N_A}{206}$$

$$\Rightarrow t = -\frac{1}{k}\ln(1 - \frac{238.3,42}{206.13,2}) = -\frac{1}{1,54.10^{-10}}\ln(1 - \frac{238.3,42}{206.13,2}) = 2,31.10^9 \text{ năm}$$

23. Phương trình phản ứng phân hạch: $^{235}_{92}U + {}^1_0n \rightarrow {}^{146}_{57}La + {}^{87}_{35}Br + 3\,^1_0n$

$\Delta m = 235,044 - (145,943 + 86,912 + 2.1,00862) = 0,17176u$

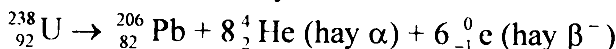
$\Delta E = \Delta mc^2 = 0,17176.1,6605.10^{-27}.(3.10^8)^2 = 2,567.10^{-11}$ J

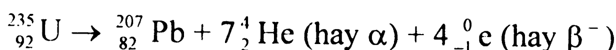
24. a) Phương trình phân rã: $^{60}_{27}Co \rightarrow {}^{60}_{28}Ni + {}^0_{-1}e + \gamma$

b) Khối lượng ^{60}Co còn lại sau thời gian t = 30 năm phân rã là

$$m = \frac{m_0}{2^{\frac{t}{T}}} = \frac{3.42.10^{-3}}{2^{\frac{30}{5,27}}} = 6,61.10^{-5} \text{ gam}$$

25. a) Khi xảy ra phân rã β^-, nguyên tử khối không thay đổi. Khi xảy ra 1 phân rã α, nguyên tử khối thay đổi 4u.


$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{206}_{82}Pb + 8\,^4_2He$ (hay α) + $6\,^0_{-1}e$ (hay β^-)


$^{235}_{92}U \rightarrow {}^{207}_{82}Pb + 7\,^4_2He$ (hay α) + $4\,^0_{-1}e$ (hay β^-)

b) Điều này xảy ra khi tiếp sau một phân rã α (Z = 2) là hai phân rã β (Z = -2) liên tiếp).

26. • Với cách viết 1: $[Ar]3d^8$

$$E_{1s} = -13,6\frac{(28-0,3)^2}{1^2} = -10435,1\,eV$$

$$E_{2s,2p} = -13,6\frac{(28-0,85.2-7.0,35)^2}{2^2} = -1934,0\,eV$$

$$E_{3s,3p} = -13,6\frac{(28-1.2-0,85.8-7.0,35)^2}{3^2} = -424,0\,eV$$

$$E_{3d} = -13,6\frac{(28-1.18-7.0,35)^2}{3^2} = -86,1\,eV$$

$$\Rightarrow E_1 = 2E_{1s} + 8E_{2s,2p} + 8E_{3s,3p} + 8E_{3d} = -40423,0\ eV$$

• Với cách viết 2: $[Ar]3d^6 4s^2$

E_{1s}, $E_{2s, 2p}$, $E_{3s, 3p}$ có kết quả như trên.

Ngoài ra:

$$E_{3d} = -13,6\frac{(28 - 1.18 - 5.0,35)^2}{3^2} = -102,85\,eV$$

$$E_{4s} = -13,6\frac{(28 - 1.10 - 14.0,85 - 0,35)^2}{3,7^2} = -32,8\,eV$$

$\Rightarrow E_2 = -40417.2$ eV

• E_1 thấp (âm) hơn E_2, do đó cách viết 1 ứng với trạng thái bền hơn. Kết quả thu được phù hợp với thực tế là ở trạng thái cơ bản ion Ni^{2+} có cấu hình electron $[Ar]3d^8$.

27. Số nguyên tử ^{40}K ban đầu có trong 2,71 gam mẫu vật phóng xạ KCl là

$$N_0 = \frac{2,71.0,0117.6,023.10^{23}}{74,5} = 2,56.10^{20} \text{ nguyên tử}$$

Tốc độ phân rã ban đầu: $H_0 = kN_0 \Rightarrow k = \frac{H_0}{N_0} = \frac{0,693}{t_{1/2}}$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{0,693N_0}{H_0} = \frac{0,693.2,56.10^{20}}{4490} = 3,95.10^{16} \text{ giây.}$$

T rất lớn nên lượng ^{40}K tồn tại trong cơ thể người rất ít.

CHUYÊN ĐỀ 2. BẢNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC VÀ ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN

A. LÍ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. CẤU TẠO BẢNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC

1. Ô nguyên tố

Mỗi nguyên tố hoá học được xếp vào một ô của bảng, gọi là ô nguyên tố.

Số thứ tự nguyên tố = Z = Σp = Σe

2. Chu kì

Chu kì là dãy các nguyên tố mà nguyên tử của chúng có cùng số lớp electron, được sắp xếp theo chiều điện tích hạt nhân tăng dần.

Số thứ tự của chu kì = Số lớp electron

Bảng tuần hoàn có 7 chu kì.

• Chu kì nhỏ: Có 3 chu kì.

Chu kì 1: 2 nguyên tố $_1H \Rightarrow {}_2He$1 lớp electron (n = 1)

Chu kì 2: 8 nguyên tố $_3Li \Rightarrow {}_{10}Ne$2 lớp electron (n = 2)

Chu kì 3: 8 nguyên tố $_{11}Na \Rightarrow {}_{18}Ar$ 3 lớp electron (n = 3)

• Chu kì lớn: Có 4 chu kì.

Chu kì 4: 18 nguyên tố $_{19}K \Rightarrow {}_{36}Kr$ 4 lớp electron (n = 4)

Chu kì 5: 32 nguyên tố $_{37}Rb \Rightarrow {}_{54}Xe$ 5 lớp electron (n = 5)

Chu kì 6: 32 nguyên tố $_{55}Cs \Rightarrow {}_{86}Rn$ 6 lớp electron (n = 6)

Chu kì 7 mới có 23 nguyên tố $_{87}Fr \Rightarrow$ nguyên tố thứ 110:

7 lớp electron (n =7)

- Ở chu kì 5, 14 nguyên tố sau La (có Z từ 58 $\rightarrow$ 71) được đưa ra khỏi bảng, lập thành họ Lantan. Ở chu kì 6, 14 nguyên tố sau Ac (có Z từ 90 $\rightarrow$ 103) được đưa ra khỏi bảng, lập thành họ Actini.

3. Nhóm nguyên tố

Nhóm nguyên tố là tập hợp các nguyên tố mà nguyên tử có cấu hình electron tương tự nhau, do đó có tính chất hoá học gần giống nhau và được sắp xếp thành một cột.

Nguyên tử các nguyên tố trong cùng một nhóm có *số electron hoá trị bằng nhau* và bằng *số thứ tự* của nhóm (trừ một số trường hợp ngoại lệ).

Bảng tuần hoàn có 18 cột được chia thành 8 nhóm A đánh số từ IA đến VIIIA và 8 nhóm B đánh số từ IB đến VIIIB. Mỗi nhóm là một cột, riêng nhóm VIIIB gồm 3 cột.

• **Nhóm A (Nhóm chính)**. Gồm các nguyên tố s và p

Khối các nguyên tố s gồm các nguyên tố nhóm IA và nhóm IIA.

Nguyên tố s là những nguyên tố mà nguyên tử có electron cuối cùng được điền vào phân lớp s.

Thí dụ:

Na (Z = 11): $1s^22s^22p^63s^1$; Mg (Z = 12): $1s^22s^22p^63s^2$

Khối các nguyên tố p gồm các nguyên tố thuộc các nhóm từ IIIA đến VIIIA (trừ He).

Nguyên tố p là những nguyên tố mà nguyên tử có electron cuối cùng được điền vào phân lớp p.

Thí dụ:

Al (Z = 13): $1s^22s^22p^63s^23p^1$; P (Z = 15): $1s^22s^22p^63s^23p^3$;

S (Z = 16): $1s^22s^22p^63s^23p^4$

Nguyên tử của các nguyên tố thuộc nhóm A có cấu electron ngoài cùng là ns^xnp^y

Số thứ tự (STT) của nhóm A = x + y

Thí dụ: K (Z = 19): $1s^22s^22p^53s^23p^64s^1 \Rightarrow$ K thuộc nhóm IA

Cl (Z = 17): $1s^22s^22p^53s^23p^5 \Rightarrow$ Cl thuộc nhóm VIIA

• **Nhóm B (Nhóm phụ).** Gồm các nguyên tố d và f

Nguyên tố d là các nguyên tố mà nguyên tử có electron cuối cùng được điền vào phân lớp d.

Nguyên tử các nguyên tố d có cấu hình electron hoá trị: $(n - 1)d^xns^y$. Số thứ tự nhóm được xác định như sau:

+ Nếu $3 \le x + y \le 7 \Rightarrow$ STT nhóm = x+ y

+ Nếu x + y = 8, 9, 10 $\Rightarrow$ STT nhóm = 8

+ Nếu x + y > 10 $\Rightarrow$ STT nhóm = (x + y) - 10

Thí dụ: Cr (Z = 24) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1 \Rightarrow$ Cr thuộc nhóm VIB vì 5 + 1 = 6.

Ni (Z = 28) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^84s^2 \Rightarrow$ Ni thuộc nhóm VIIIB

Zn (Z = 30) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2$

$\Rightarrow$ Zn thuộc nhóm IIB vì (10+ 2) - 10 = 2.

Khối các nguyên tố f gồm các nguyên tố xếp thành hai hàng ở cuối bảng. Chúng gồm 14 nguyên tố họ Lantan (từ Ce (Z = 58) đến Lu (Z = 71)) và 14 nguyên tố họ Actini (từ Th (Z = 90) đến Lr (Z = 103)).

Nguyên tố f là các nguyên tố mà nguyên tử có electron cuối cùng được điền vào phân lớp f.

Chú ý: Với nguyên tử có cấu hình phân lớp ngoài cùng $(n - 1)d^ans^b$ thì b luôn luôn bằng 2, a chọn các giá trị từ 1 $\Rightarrow$ 10. Trừ hai trường hợp sau:

• a + b = 6 thay vì a = 4 và b =2 phải viết a = 5 và b =1 (hiện tượng "bán bão hòa gấp phân lớp d")

• a + b = 11 thay vì a = 9 và b = 2 phải viết a = 10 và b = 1 (hiện tượng "bão hòa gấp phân lớp d").

- Hai nguyên tố A và B thuộc cùng một nhóm và ở hai chu kì liên tiếp (trừ H và Li) thì luôn cách nhau 8 ô và 18 ô. Thông thường bài toán cho thêm tổng số hạt proton (hoặc điện tích hạt nhân) của A là B (chẳng hạn m). Khi đó để tìm Z_A và Z_B ($Z_A < Z_B$) ta chỉ việc giải hai hệ phương trình sau, lựa chọn nghiệm phù hợp.

$$\begin{cases} Z_A + Z_B = m \\ Z_B - Z_A = 8 \end{cases} \text{ hoặc } \begin{cases} Z_A + Z_B = m \\ Z_B - Z_A = 18 \end{cases}$$

- Nếu đề cho A và B thuộc hai nhóm liên tiếp thì ta xét hai khả năng.

+) *Trường hợp 1:* A, B thuộc cùng một chu kì tức là khi đó ta có hệ:

$$\begin{cases} Z_A + Z_B = m \\ Z_B - Z_A = 1 \end{cases}$$

+) *Trường hợp 2:* A, B không thuộc cùng chu kì. Khi đó chúng cách nhau 7 ô; 9 ô; 17 ô hoặc 19 ô. Như vậy ta cần tìm nghiệm phù hợp của 4 hệ phương trình sau:

$$\begin{cases} Z_A + Z_B = m \\ Z_B - Z_A = 7 \end{cases} \text{(I); } \begin{cases} Z_A + Z_B = m \\ Z_B - Z_A = 9 \end{cases} \text{(II); } \begin{cases} Z_A + Z_B = m \\ Z_B - Z_A = 17 \end{cases} \text{(III); } \begin{cases} Z_A + Z_B = m \\ Z_B - Z_A = 19 \end{cases} \text{(IV)}$$

Nếu chứng minh được A, B thuộc chu kì nhỏ thì ta chỉ việc giải hệ (I) và (II).

- Nếu đề cho A hoặc B thuộc nhóm nào đó rồi thì căn cứ vào phương trình $Z_A + Z_B = m$ ta tìm những giá trị phù hợp của Z_A hoặc Z_B rồi suy ra giá trị Z còn lại.

II. SỰ BIẾN ĐỔI TUẦN HOÀN CẤU HÌNH ELECTRON NGUYÊN TỬ VÀ MỘT SỐ ĐẠI LƯỢNG VẬT LÍ CỦA CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC

1. Cấu hình electron

Sự biến đổi tuần hoàn cấu hình electron lớp ngoài cùng của nguyên tử các nguyên tố khi điện tích hạt nhân tăng dần chính là nguyên nhân của sự biến đổi tuần hoàn tính chất của các nguyên tố.

2. Bán kính nguyên tử

Trong một chu kì, tuy nguyên tử các nguyên tố có cùng số lớp electron, nhưng khi điện tích hạt nhân tăng, lực hút giữa hạt nhân với các electron lớp ngoài cùng cũng tăng theo, do đó bán kính nguyên tử nói chung giảm dần. *Thí dụ*:

Chu kì 2	Li	Be	B	C	N	O	F
Bán kính nguyên tử (r_{nt}) (A^0)	0,123	0,089	0,080	0,077	0,070	0,066	0,064

Trong một nhóm A, theo chiều từ trên xuống dưới, số lớp electron tăng dần, bán kính nguyên tử của các nguyên tố tăng theo, mặc dù điện tích hạt nhân tăng nhanh. *Thí dụ:*

Nhóm VIIA	F	Cl	Br	I
Bán kính nguyên tử (r_{nt}) (A^0)	0,004	0,099	0,114	0,133

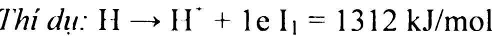
***Vậy:** Bán kính nguyên tử của các nguyên tố nhóm A biến đổi tuần hoàn theo chiều tăng của điện tích hạt nhân.*

3. Năng lượng ion hoá

Năng lượng ion hoá thứ nhất (I_1) của nguyên tử là năng lượng tối thiểu cần để tách electron thứ nhất ra khỏi nguyên tử ở trạng thái cơ bản.

Năng lượng ion hoá được tính bằng kJ/mol hoặc electron - von (viết tắt là eV).

$1eV = 1,602.10^{-19}$ J


Thí dụ: $H \rightarrow H^+ + 1e$ $I_1 = 1312$ kJ/mol


$Ca \rightarrow Ca^+ + 1e$ $I_1 = 590$ kJ/mol

Trong một chu kì, theo chiều tăng của điện tích hạt nhân, lực liên kết giữa hạt nhân và electron lớp ngoài cùng tăng, làm cho năng lượng ion hoá nói chung cũng tăng theo.

Thí dụ:

Chu kì 2	Li	Be	B	C	N	O	F
Năng lượng ion hóa I_1 (KJ/mol)	520	889	801	1086	1402	1314	1681

Trong cùng một nhóm A, theo chiều tăng của điện tích hạt nhân, khoảng cách giữa electron lớp ngoài cùng đến hạt nhân tăng, lực liên kết giữa hạt nhân và electron lớp ngoài cùng giảm, làm cho năng lượng ion hoá nói chung giảm.

Thí dụ:

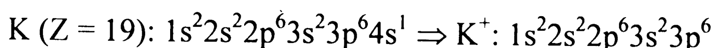
Nhóm IA	H	Li	Na	K	Rb	Cs
Năng lượng ion hóa I_1 (KJ/mol)	1312	520	497	419	403	376

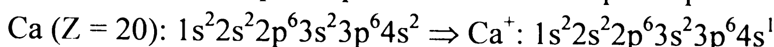
***Vậy**: Năng lượng ion hoá thứ nhất của nguyên tử các nguyên tố nhóm A biến đổi tuần hoàn theo chiều tăng của điện tịch hạt nhân.*

Năng lượng ion hoá thứ 2, thứ 3 được kí hiệu I_2, I_3 là năng lượng cần thiết để tách electron thứ 2, 3 ra khỏi các ion tương ứng. Giá trị của chúng lớn hơn năng lượng ion hoá thứ nhất và không theo quy luật như năng lượng ion hoá thứ nhất.

Thí dụ: Biết năng lượng ion hoá thứ nhất (I_1) của K (Z = 19) nhỏ hơn so với Ca (Z = 20); ngược lại năng lượng ion hoá thứ hai (I_2) của K lại lớn hơn Ca. Hãy giải thích tại sao có sự ngược nhau đó.

Giải


K (Z = 19): $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1 \Rightarrow K^+: 1s^22s^22p^63s^23p^6$


Ca (Z = 20): $1s^22s^22p^63s^23p^64s^2 \Rightarrow Ca^+: 1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$

Việc tách một electron ra khỏi phân lớp chưa bão hoà $4s^1$ trong nguyên tử K dễ hơn việc tách một electron ra khỏi phân lớp bão hoà $4s^2$ trong nguyên tử Ca nên I_1 (K) < I_1 (Ca).

Tuy vậy, khi mất một electrron thì K^+ có cấu hình electron bền vững của khí trơ Ar nên việc bứt tiếp một electron từ cấu hình bền vững của K^+ phải tiêu tốn năng lượng hơn nhiều so với việc bứt tiếp một electron từ cấu hình kém bền của Ca^+. Vì vậy: I_2 (K) > I_2 (Ca)

Tuy nhiên, ở đây có một số ngoại lệ khi đi từ nhóm IIA đến nhóm IIIA, cũng như từ VA đến VIA lại có sự giảm năng lượng ion hoá. *Thí dụ:*

I_1 (B) = 801 (kJ/mol) < I_1 (Be) = 899 (kJ/mol) nhưng $Z_B = 5 > Z_{Be} = 4$

Điều này được giải thích là do việc tách một electron từ phân lớp $2p^1$ chưa bão hoà trong nguyên tử B dễ hơn việc tách 1 electron từ phân lớp $2s^2$ đã bão hoà trong nguyên tử Be.

Năng lượng ion hoá của nguyên tử phụ thuộc vào những yếu tố:

Điện tích hạt nhân hiệu dụng Z^*: $Z^* = Z - \sum b_i$

Số lượng tử chính n

Mức độ xâm nhập của electron bên ngoài các AO bên trong.

Biểu thức tính: $I = E_\infty - E_e = - E_e = 13{,}6\dfrac{Z^{*2}}{n^{*2}}$ (eV)

E_e: năng lượng của electron bị tách ra khỏi nguyên tử khi bị ion hoá

E_∞: năng lượng của electron ở xa vô cùng đối với nguyên tử $E_\infty = 0$

Ví dụ: Trong nguyên tử hoặc ion dương tương ứng có từ 2 electron trở lên, electron chuyển động trong trường lực được tạo ra từ hạt nhân nguyên tử và các electron khác. Do đó mỗi trạng thái của một cấu hình electron có một trị số năng lượng. Với nguyên tố B (số đơn vị điện tích hạt nhân Z = 5) ở trạng thái cơ bản có số liệu như sau:

Cấu hình electron	Năng lượng (theo eV)	Cấu hình electron	Năng lượng (theo eV)
$1s^1$ $1s^2$ $1s^22s^1$	-340,000 - 600,848 - 637,874	$1s^22s^2$ $1s^22s^22p^1$	- 660,025 - 669,800

Trong đó: eV là đơn vị năng lượng; dấu - biểu thị năng lượng tính được khi electron còn chịu lực hút hạt nhân.

a) Hãy trình bày chi tiết và kết quả tính các trị số năng lượng ion hoá có thể có của nguyên tố B theo eV khi dùng dữ kiện cho trong bảng trên.

b) Hãy nêu nội dung và giải thích qui luật liên hệ giữa các năng lượng ion hoá đó.

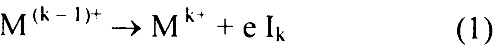
Giải

a) Tính các trị năng lượng ion hoá có thể có của B

Từ cấu hình electron đã cho, ta xác định được các vi hạt tương ứng cùng với trị năng lượng như sau:

Cấu hình electron	Vi hạt	Năng lượng (theo eV)	Cấu hình electron	Vi hạt	Năng lượng (theo eV)
$1s^1$ $1s^2$ $1s^22s^1$	B^{4+} B^{3+} B^{2+}	- 340,000 - 600,848 - 637,874	$1s^22s^2$ $1s^22s^22p^1$	B^+ B	- 660,025 - 669,800

Với sự ion hoá:



$M^{(k-1)+} \rightarrow M^{k+} + e\ I_k$ (1)

Ta có liên hệ:

$I_k = - E_e = - [\,E_{M^{(k-1)+}} - E_{M^{k+}}\,]$ (2)

Trong đó: k chỉ số electron đã bị mất (do sự ion hoá) của vi hạt được xét, có trị số từ 1 đến n; do đó k + chỉ số đơn vị điện tích dương của ion M^{k+};

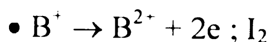
I_k là năng lượng ion hoá thứ k của nguyên tố M được biểu thị theo (1).

Xét cụ thể với nguyên tố B: Vì Z = 5 nên nguyên tử có 5 electron. Vậy k = 1 đến 5. Áp dụng phương trình (1) và (2), dùng số dữ kiện bảng trên cho B, ta có:



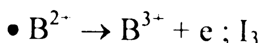
• $B^0 \rightarrow B^+ + 1e$; I_1

$I_1 = -(E_B - E_{B^+}) = -(-669,800 + 660,025) = 9,775$ eV



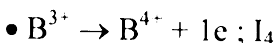
• $B^+ \rightarrow B^{2+} + 2e$; I_2

$I_2 = -(E_{B^+} - E_{B^{2+}}) = -(-660,025 + 637,874) = 22,151$ eV



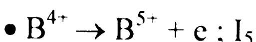
• $B^{2+} \rightarrow B^{3+} + e$; I_3

$I_3 = -(E_{B^{2+}} - E_{B^{3+}}) = -(-637,874 + 600,848) = 37,026$ eV



• $B^{3+} \rightarrow B^{4+} + 1e$; I_4

$I_4 = -(E_{B^{3+}} - E_{B^{4+}}) = -(-600,848 + 340,000) = 260,848$ eV



• $B^{4+} \rightarrow B^{5+} + e$; I_5

$I_5 = -(E_{B^{4+}} - E_{B^{5+}}) = -(-340,000 + 0,000) = 340,000$ eV

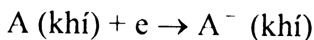
b) Từ kết quả trên, ta thấy có qui luật liên hệ các trị năng lượng ion hoá của B như sau:

$I_1 < I_2 < I_3 < I_4 < I_5$ (3)

Giải thích: Khi vi hạt $M^{(k-1)+}$ mất thêm 1 electron tạo thành M^{k+} có số đơn vị điện tích k + lớn hơn (k – 1) + nên lực hút tác dụng lên electron tiếp theo trong vi hạt M^{k+} mạnh hơn so với trong $M^{(k-1)+}$. Do đó phải tốn năng lượng lớn hơn để tách 1 electron tiếp theo khỏi M^{k+}; nghĩa là $I_{(k-1)} < I_k$ như đã được chỉ ra trong (3) trên đây.

4. Ái lực electron

Là năng lượng toả ra hay hấp thụ khi một nguyên tử trung hoà ở trạng thái khí nhận một electron để trở thành một ion mang điện 1- cũng nằm ở trạng thái đó. Như vậy, ái lực electron là hiệu ứng năng lượng của quá trình:



A (khí) + e $\rightarrow$ A^- (khí)

Kí hiệu ái lực electron là E.

Ái lực electron của một mol nguyên tử được tính bằng kJ/mol hoặc eV.

Người ta quy ước đặt dấu (-) cho ái lực electron khi có sự toả năng lượng và dấu (+) khi có sự hấp thụ năng lượng từ bên ngoài.

Phần lớn các nguyên tố hoá học có ái lực electron âm, nhưng các nguyên tố nhóm IIA, IIB và các khí trơ có ái lực electron dương.

Ví dụ: Ái lực electron E của một số nguyên tố (A (khí) + e $\rightarrow$ A^- (khí)) như sau:

Nguyên tố	E (eV)
H	-0,747
F	-3,450
Cl	-3,610
Br	-3,360
I	-3,060
O	-1,470
S	-2,070

Nguyên tố	E (eV)
P	-0,700
C	-1,250
Si	-1,630
B	-0,200
Be	+0,600
Mg	+0,300
N	+0,100

Quy luật biến thiên ái lực electron theo chiều tăng của điện tích hạt nhân nguyên tử các nguyên tố hoá học không thật rõ rệt và nhất quán như các quy luật tìm thấy đối với độ âm điện và năng lượng ion hoá.

Tuy nhiên, cũng có thể rút ra một số nhận xét sau đây:

- Nhìn chung các phi kim có ái lực electron mang dấu âm với giá trị tuyệt đối lớn hơn kim loại. Các halogen có ái lực electron âm với giá trị tuyệt đối lớn hơn ở các nguyên tố khác của bảng tuần hoàn, vì nhóm nguyên tố này dễ thu thêm electron. Khí hiếm có lớp electron ngoài cùng bão hoà (hoặc giả bão hoà), chúng khó thu thêm electron nên có ái lực electron dương.

- Trong phần lớn trường hợp, trong một nhóm A, theo chiều tăng của điện tích hạt nhân ái lực electron âm có giá trị tuyệt đối giảm dần.

- Trong một chu kì, nhìn chung giá trị tuyệt đối của ái lực electron âm tăng dần theo tăng của điện tích hạt nhân. Nhưng các khí hiếm lại có ái lực electron dương.

5. Độ âm điện

Độ âm điện của một nguyên tử đặc trưng cho khả năng hút electron của các nguyên tử đó khi tạo thành liên kết hoá học.

Trong một chu kì, theo chiều tăng của điện tích hạt nhân, độ âm điện của nguyên tử các nguyên tố tăng dần.

Trong cùng một nhóm A, theo chiều tăng của điện tích hạt nhân, độ âm điện của nguyên tử các nguyên tố thường giảm dần.

Nhóm / Chu kì	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
1	H 2,20						
2	Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98
3	Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16
4	K 0,82	Ca 1,00	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96

5	Rb 0,82	Sr 0,95	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,10	I 2.66
6	Cs 0,79	Ba 0,89	Tl 1,62	Pb 2,33	Bi 2,02	Po 2,00	At 2,20

Vậy: *Độ âm điện của nguyên tử các nguyên tố nhóm A biến đổi tuần hoàn theo chiều tăng của điện tích hạt nhân.*

a) Hệ thống độ âm điện của Muliken: $\chi = \dfrac{I + E}{2}$

Quy ước lấy độ âm điện của Li đơn vị: χ_{Li} = 128 Kcal/mol = 523 KJ/mol

Với quy ước này độ âm điện của các nguyên tố khác được tính bằng hệ thức sau:

$$\chi = \frac{I\ + E}{128Kcal/mol} = \frac{I\ + E}{523KJ/mol}$$

b) Hệ thống độ âm điện của Pau-linh

Dựa trên cơ sở của năng lượng phân li liên kết:

$$\Delta = E_{D(A-B)} - \sqrt{E_{D(A-A)}.E_{D(B-B)}}$$

$$\chi_A - \chi_B = k\sqrt{\Delta} = 0{,}208\sqrt{\Delta(Kcal/mol)} = 0{,}102\sqrt{\Delta(KJ/mol)}$$

Trong đó: χ_A, χ_B: Độ âm điện của nguyên tố A, B

$E_{D(A-B)}$: Năng lượng phân li của A-B

$E_{D(A-A)}$, $E_{D(B-B)}$: Năng lượng phân ly của A-A, B-B

k: Hệ số tỉ lệ

Nếu đơn vị tính là $Kcal.mol^{-1}$ thì k = 0,208

Nếu đơn vị tính là KJ/mol thì k = 0,102

Thí dụ: Tính độ âm điện cho nguyên tử của các nguyên tố halogen: F ; Cl ; Br; I.

Biết:

Hợp chất	H_2	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	HF	HCl	HBr	HI
E_D (Kcal/mol)	104,2	37,5	58	46,1	36,1	135	103,1	87,4	71,1

Cho χ_H = 2,20

Giải

Áp dụng công thức: $\chi_A - \chi_B = 0{,}208\sqrt{\Delta(Kcal/mol)}$

$$\Delta_{AB} = E_{D(A-B)} - \sqrt{E_{D(A-A)}.E_{D(B-B)}}$$

Thay các giá trị bằng số vào các công thức trên ta thu được kết quả ở bảng dưới đây:

Nguyên tố	F	Cl	Br	I
Δ_{AB}	62,51	77,74	12,3	1,24
$0{,}208\sqrt{\Delta_{AB}}$	1,77	1,83	0,73	0,23
χ_A	3,99	3,52	2,93	2,43

III. SỰ BIẾN ĐỔI TUẦN HOÀN TÍNH KIM LOẠI, TÍNH PHI KIM CỦA CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC, ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN

Khi điện tích hạt nhân tăng dần, số electron ở lớp vỏ ngoài cùng biến đổi một cách tuần hoàn. Đó là nguyên nhân làm cho tính chất của các nguyên tố biến đổi tuần hoàn.

1. Sự biến đổi tuần hoàn tính kim loại, tính phi kim

- *Tính kim loại là tính chất của một nguyên tố mà nguyên tử của nó dễ nhường electron để trở thành ion dương.* Nguyên tử của nguyên tố nào càng dễ nhường electron thì tính kim loại của nguyên tố đó càng mạnh.

- *Tính phi kim là tính chất của một nguyên tố mà nguyên tử của nó dễ nhận electron để trở thành ion âm.* Nguyên tử của nguyên tố nào càng dễ nhận electron thì tính phi kim của nguyên tố đó càng mạnh.

- *Trong mỗi chu kì, theo chiều tăng dần của điện tích hạt nhân, tính kim loại của các nguyên tố giảm dần, đồng thời tính phi kim tăng dần.*

Giải thích: Trong cùng một chu kì, theo chiều tăng của điện tích hạt nhân (từ trái sang phải) thì năng lượng ion hóa, độ âm điện tăng dần đồng thời bán kính nguyên tử giảm dần $\Rightarrow$ khả năng nhường electron giảm dần (tính kim loại giảm dần), đồng thời khả năng nhận electron tăng dần (tính phi kim tăng dần).

-*Trong nhóm A, theo chiều tăng dần của điện tích hạt nhân, tính kim loại của các nguyên tố tăng dần, đồng thời tính phi kim giảm dần.*

Giải thích: Trong cùng nhóm A, theo chiều tăng của điện tích hạt nhân (từ trên xuống dưới) thì năng lượng ion hóa, độ âm điện giảm dần đồng thời bán kính nguyên tử tăng dần $\Rightarrow$ khả năng nhường electron tăng dần (tính kim loại tăng dần), đồng thời khả năng nhận electron giảm dần (tính phi kim giảm dần).

***Nhận xét**: Tính kim loại, tính phi kim của các nguyên tố nhóm A biến đổi tuần hoàn theo chiều tăng của điện tích hạt nhân.*

2. Sự biến đổi về hóa trị của các nguyên tố

Trong một chu kì, đi từ trái sang phải, hóa trị cao nhất của các nguyên tố với oxi lần lượt tăng từ 1 đến 7, còn hóa trị với hiđro của các *phi kim* giảm từ 4 đến 1.

Thí dụ: Sự biến đổi tuần hoàn hóa trị của các nguyên tố ở chu kì 2 và 3

Số thứ tự nhóm A	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Hợp chất với oxi	Na_2O K_2O	MgO CaO	Al_2O_3 Ga_2O_3	SiO_2 GeO_2	P_2O_5 As_2O_5	SO_3 SeO_3	Cl_2O_7 Br_2O_7
Hóa trị cao nhất với oxi	1	2	3	4	5	6	7
Hợp chất khí với hidro				SiH_4 GeH_4	PH_3 AsH_3	H_2S H_2Se	HCl HBr
Hoá trị với hiđro				4	3	2	1

Nhận xét: Hóa trị cao nhất của một nguyên tố đối với oxi, hóa trị với hiđro của các phi kim biến đổi tuần hoàn theo chiều tăng của điện tích hạt nhân.

3. Sự biến đổi tính axit - bazơ của oxit và hiđroxit tương ứng

Trong một chu kì, theo chiều tăng của điện tích hạt nhân, tính bazơ của các oxit và hiđroxit tương ứng giảm dần, đồng thời tính axit của chúng tăng dần.

Trong một nhóm A, theo chiều tăng của điện tích hạt nhân, tính bazơ của các oxit và hiđroxit tương ứng tăng dần, đồng thời tính axit của chúng giảm dần.

Thí dụ: Sự biến đổi tính axit - bazơ của oxit và hiđroxit tương ứng của các nguyên tố ở chgu kì 2 và 3 như sau:

Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5		
Oxit bazơ	Oxit lưỡng tính	Oxit axit	Oxit axit	Oxit axit		
LiOH	$Be(OH)_2$	H_3BO_3	H_2CO_3	HNO_3		
Bazơ kiềm	Hiđroxit lưỡng tính	Axit yếu	Axit yếu	Axit mạnh		
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
Oxit bazơ	Oxit bazơ	Oxit lưỡng tính	Oxit axit	Oxit axit	Oxit axit	Oxit axit
NaOH	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	H_2SiO_3	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$
Bazơ kiềm	Bazơ yếu	Hiđroxit lưỡng tính	Axit yếu	Axit trung bình	Axit mạnh	Axit rất mạnh

Nhận xét: *Tính axit - bazơ của các oxit và hiđroxit tương ứng của các nguyên tố biến đổi tuần hoàn theo chiều tăng của điện tích hạt nhân nguyên tử.*

4. Định luật tuần hoàn

Tính chất của các nguyên tố và đơn chất cũng như thành phần và tính chất của các hợp chất tạo nên từ các nguyên tố đó biến đổi tuần hoàn theo chiều tăng của điện tích hạt nhân nguyên tử.

IV. Ý NGHĨA CỦA BẢNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC

1. Quan hệ giữa vị trí và cấu tạo nguyên tử

Biết được vị trí của một nguyên tố trong bảng tuần hoàn, ta có thể suy ra cấu tạo nguyên tử của nguyên tố đó và ngược lại (xem sơ đồ sau):

Vị trí Cấu tạo nguyên tử

Vị trí		Cấu tạo nguyên tử
- STT của nguyên tố		- Số proton, số electron
- STT chu kì	⇔	- Số lớp electron
- STT nhóm A		- Số electron lớp ngoài cùng

Thí dụ 1: Nguyên tố X có Z = 19, ở nhóm IA, chu kì 4

Ta suy ra: nguyên tố X có:

19 proton, 19 electron

4 lớp electron và lớp ngoài cùng có 1 electron.

Ngược lại, biết được cấu tạo nguyên tử của một nguyên tố, ta có thể xác định được vị trí của nguyên tố đó trong bảng tuần hoàn.

Thí dụ 2: Cấu hình electron của 1 nguyên tử là: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Vậy nguyên tố tương ứng có số thứ tự Z = 16, có16 pronton, 16 electron, ở chu kì 3, nhóm VIA.

2. Quan hệ giữa vị trí và tính chất của nguyên tố

a) Biết được vị trí của một nguyên tố trong bảng tuần hoàn, cũng có thể suy ra những tính chất hoá học cơ bản của nó

- Tính kim loại, tính phi kim: Các nguyên tố ở các nhóm IA, IIA, IIIA (trừ H, B) có tính kim loại. Các nguyên tố ở các nhóm VA, VIA, VIIA có tính phi kim (trừ Sb, Bi và Po). Các nguyên tố thuộc nhóm IVA có tính phi kim nếu thuộc chu kì nhỏ (C, Si), có tính kim loại nếu thuộc chu kì lớn (Sn, Pb).
- Hóa trị cao nhất của nguyên tố với oxi, hóa trị với hiđro của các phi kim.
- Công thức oxit cao nhất và hiđroxit tương ứng.
- Công thức của hợp chất khí với hiđro (nếu có).
- Oxit và hiđroxit có tính axit hay bazơ.

Thí dụ: Nguyên tố clo có Z = 17 ở chu kì 3, nhóm VIIA. Suy ra clo là phi kim.

- Hoá trị cao nhất đối với oxi bằng 7 và hóa trị thấp nhất đối với H bằng 1.
- Công thức oxit bậc cao nhất là Cl_2O_7
- Công thức hợp chất khí với hiđro là HCl.
- Oxit Cl_2O_7 là oxit axit và $HClO_4$ là axit mạnh.

b) Dựa vào qui luật biến đổi tính chất trong bảng tuần hoàn, ta có thể so sánh tính chất hoá học của một nguyên tố với các nguyên tố lân cận

Thí dụ: So sánh tính kim loại của Mg với Na, Al và Ca.

Nếu xếp các nguyên tố trên theo cùng một chu kì và cùng nhóm ta có:

Na	Mg	Al
	Ca	

- Trong một chu kì: Mg có tính kim loại yếu hơn Na nhưng mạnh hơn Al.
- Trong nhóm: Mg có tính kim loại yếu hơn Ca.

Tính bazơ của các oxit và hiđroxit tương ứng cũng tăng dần theo dãy:


$Al_2O_3 < MgO < Na_2O$ và $Al(OH)_3 < Mg(OH)_2 < NaOH$


$MgO < CaO$ và $Mg(OH)_2 < Ca(OH)_2$

Chú ý: Theo tính chất bắc cầu ta dễ dàng suy ra tính kim loại của Ca mạnh hơn Al và tính bazơ của CaO hoặc $Ca(OH)_2$ mạnh hơn Al_2O_3 hoặc $Al(OH)_3$ tương ứng.

B. PHƯƠNG PHÁP GIẢI NHANH CÁC DẠNG BÀI TẬP

DẠNG 1: XÁC ĐỊNH VỊ TRÍ NGUYÊN TỐ HÓA HỌC TRONG BẢNG TUẦN HOÀN VÀ TÍNH CHẤT HÓA HỌC CỦA CHÚNG KHI BIẾT ĐIỆN TÍCH HẠT NHÂN NGUYÊN TỬ

Ví dụ 1: Cho hai nguyên tố A và B đứng kế tiếp nhau trong bảng tuần hoàn, có tổng số lượng tử (n + l) bằng nhau, trong đó số lượng tử chính của A lớn hơn số lượng tử chính của B. Tổng đại số của bốn số lượng tử của electron cuối cùng của B là 5,5.

a) Xác định bộ bốn số lượng tử (n, l, m, s) của electron cuối cùng của A và B.

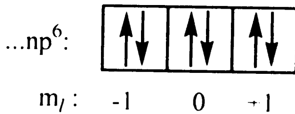
b) Viết cấu hình electron nguyên tử của A và B và xác định vị trí của A, B trong bảng tuần hoàn.

Giải

a) A và B đứng kế tiếp nhau trong bảng tuần hoàn có tổng (n + l) bằng nhau và số lượng tử n (A) > n (B) ⇒ Cấu hình electron ngoài cùng:

$$\begin{cases} A: (n+1)s^1 \\ B: np^6 \end{cases}$$

⇒ Electron cuối cùng của B có giá trị các số lượng tử sau:



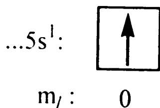
$$\Rightarrow \begin{cases} l = 1 \\ m_l = +1 \\ m_s = -\dfrac{1}{2} \end{cases}$$

Theo đề ra:

$n + l + m_l + m_s = 5,5 \Rightarrow n + 1 + 1 - 0,5 = 5,5 \Rightarrow n = 4$

Vậy electron cuối cùng của B có: n = 5; l = 1; $m_l = +1$, $m_s = -\dfrac{1}{2}$

⇒ Electron cuối cùng của A có giá trị các số lượng tử sau:



$\Rightarrow n = 5\ ;\ l = m_l = 0$ và $m_s = +\dfrac{1}{2}$

b) Cấu hình electron của:

- A: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1 \Rightarrow$ A là Rb
- B: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \Rightarrow$ B là Kr

Vị trí trong bảng tuần hoàn:

- Rb: $\begin{cases} \text{STT}: 37 \\ \text{Chu kì}: 5 \\ \text{Nhóm}: \text{IA} \end{cases}$ Kr: $\begin{cases} \text{STT}: 36 \\ \text{Chu kì}: 4 \\ \text{Nhóm}: \text{VIIIA} \end{cases}$

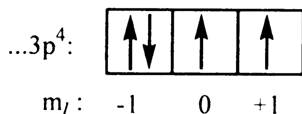
Ví dụ 2: Nguyên tử của nguyên tố X có electron cuối cùng mang bốn số lượng tử là: $n = 3$; $l = 1$; $m_l = -1$ và $m_S = -\frac{1}{2}$

a) Xác định tên nguyên tố X và vị trí của nó trong bảng tuần hoàn.

b) Đơn chất X tan được trong dung dịch H_2SO_4 đặc, nóng và trong dung dịch NaOH đặc, nóng. Viết phương trình hoá học xảy ra.

Giải

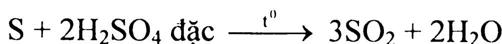
a) Theo đề ra, nguyên tử của nguyên tố X có electron cuối cùng mang bốn số lượng tử là: $n = 3$; $l = 1$; $m_l = -1$ và $m_S = -\frac{1}{2}$



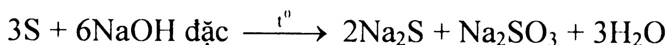
$\Rightarrow$ Cấu hình electron đầy đủ của X: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 \Rightarrow Z_X = \Sigma e = 16$ (S)

Vị trí trong bảng tuần hoàn: $\begin{cases} \text{STT}: 16 \\ \text{Chu kì}: 3 \\ \text{Nhóm}: \text{VIA} \end{cases}$

b) Phương trình hoá học:



$S + 2H_2SO_4$ đặc $\xrightarrow{t^0} 3SO_2 + 2H_2O$



$3S + 6NaOH$ đặc $\xrightarrow{t^0} 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$

Ví dụ 3: a) Nguyên tố X có electron cuối cùng ứng với 4 số lượng tử có tổng đại số bằng 2,5. Xác định nguyên tố X, viết cấu hình electron và cho biết vị trí của X trong bảng tuần hoàn?

b) Xác định nguyên tử mà electron cuối cùng điền vào đó có 4 số lượng tử thỏa mãn điều kiện: $n + l = 3$ và $m_l + m_S = +1/2$.

Giải

a) Theo đề ra:

$n + l + m_l + m_s = 2,5 \Rightarrow$ X phải khác H, He $\Rightarrow n \geqslant 2$

• *Trường hợp 1:* n = 2; m_s = + 1/2 ⇒ $l + m_l = 0$. Khi đó có hai khả năng:

+) $l = m_l = 0$ ⇒ ...$2s^1$ ⇒ X là Li

+) $l = 1$ ⇒ $m_l = -1$ ⇒ ...$2p^1$ ⇒ X là B

Vị trí trong bản tuần hoàn:

$$\text{Li } (Z = 3): 1s^2 2s^1 \Rightarrow \begin{cases} \text{STT}: 3 \\ \text{Chu kì}: 2 \\ \text{Nhóm}: \text{IA} \end{cases}$$

$$\text{B } (Z = 5): 1s^2 2s^2 2p^1 \Rightarrow \begin{cases} \text{STT}: 5 \\ \text{Chu kì}: 2 \\ \text{Nhóm}: \text{IIIA} \end{cases}$$

• *Trường hợp 2:* n = 2; m_s = - 1/2 ⇒ $l + m_l = 1$ ⇒ $l = 1$ và $m_l = 0$ ⇒ ...$2p^5$ ⇒ X là F

Vị trí trong bản tuần hoàn:

$$\text{F } (Z = 9): 1s^2 2s^2 2p^5 \Rightarrow \begin{cases} \text{STT}: 9 \\ \text{Chu kì}: 2 \\ \text{Nhóm}: \text{VIIA} \end{cases}$$

• *Trường hợp 3:* n = 3; m_s = - 1/2 ⇒ $l + m_l = 0$. Khi đó có ba khả năng:

+) $l = 0$ ⇒ $m_l = 0$ ⇒ ...$3s^2$ ⇒ X là Mg

+) $l = 1$ ⇒ $m_l = -1$ ⇒ ...$3p^4$ ⇒ X là S

+) $l = 2$ ⇒ $m_l = -2$ ⇒ ...$3d^6$ ⇒ X là Fe

Vị trí trong bản tuần hoàn:

$$\text{Mg } (Z = 12): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \Rightarrow \begin{cases} \text{STT}: 12 \\ \text{Chu kì}: 3 \\ \text{Nhóm}: \text{IIA} \end{cases}$$

$$\text{S } (Z = 16): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 \Rightarrow \begin{cases} \text{STT}: 16 \\ \text{Chu kì}: 3 \\ \text{Nhóm}: \text{VIA} \end{cases}$$

$$\text{Fe } (Z = 26): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 \Rightarrow \begin{cases} \text{STT}: 26 \\ \text{Chu kì}: 4 \\ \text{Nhóm}: \text{VIIIB} \end{cases}$$

b) Từ điều kiện: $n + l = 3 \Rightarrow n \geqslant 2$ (vì $l \leqslant n - 1$) ; $m_l + m_s = + 1/2$ ta có hai trường hợp sau:

• *Trường hợp 1:* n = 3 ⇒ l = 0 ⇒ m_l = 0 ⇒ m_S = + 1/2 ⇒ $3s^1$

Cấu hình electron đầy đủ: $1s^22s^22p^63s^1$ ⇒ $Z_X = \Sigma e = 11$ (Na)

• *Trường hợp 2:* n = 2 ⇒ l = 1 ⇒ m_l = -1 ; 0 ; + 1

Từ điều kiện: $m_l + m_S = + 1/2$ có hai khả năng:

+) m_l = 0 và m_S = + 1/2 ⇒ ...$2p^2$

Cấu hình electron đầy đủ: $1s^22s^22p^2$ ⇒ $Z_X = \Sigma e = 6$ (C)

+) m_l = + 1 và m_S = - 1/2 ⇒ .. $2p^4$

Cấu hình electron đầy đủ: $1s^22s^22p^4$ ⇒ $Z_X = \Sigma e = 8$ (O)

Ví dụ 4: Một hợp chất ion A được cấu tạo từ cation M^+ và anion X_2^{2-}. Tổng số các loại hạt trong A là 164, trong đó số hạt mang điện nhiều hơn số hạt không mang điện là 52 hạt. Số khối của M^+ lớn hơn số khối của X_2^{2-} là 7. Tổng số hạt trong ion M^+ nhiều hơn ion X_2^{2-} là 7 hạt.

a) Xác định vị trí của M và X trong bảng tuần hoàn.

b) Tìm công thức phân tử của hợp chất ion trên.

c) Khi cho hợp chất ion A tác dụng với nước thu được dung dịch B có tính kiềm và tính oxi hoá mạnh, cho dung dịch B tác dụng với dung dịch $Zn(NO_3)_2$ và NH_4NO_3 sau phản ứng thu được chất kết tủa keo, sau đó kết tủa keo tan dần và một chất khí không màu bị hoá nâu trong không khí. Viết các phương trình phản ứng để giải thích các hiện tượng trên.

Giải

Gọi công thức A: M_2X_2

Theo đề ra, ta có hệ:

$$\begin{cases} 2(2Z_M + N_M) + 2(2Z_X + N_X) = 164 \\ (4Z_M + 4Z_X) - 2(N_M + N_X) = 52 \\ (Z_M + N_M) - 2(Z_X + N_X) = 7 \\ 2Z_M + N_M - 1 - (4Z_X + 2N_X + 2) = 7 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Z_M = 19 \\ N_M = 20 \\ Z_X = 8 \\ N_X = 8 \end{cases} \Rightarrow \text{M là K, X là O.}$$

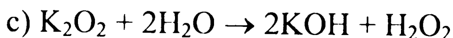
Cấu hình electron: K (Z = 19): $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$

$$\Rightarrow \text{Vị trí trong bảng tuần hoàn: } \begin{cases} \text{STT}: 19 \\ \text{Chu kì}: 4 \\ \text{Nhóm}: \text{IA} \end{cases}$$

Cấu hình electron: O (Z = 8): $1s^22s^22p^4$

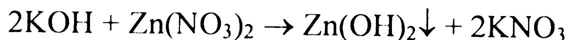
$$\Rightarrow \text{Vị trí trong bảng tuần hoàn: } \begin{cases} \text{STT}: 8 \\ \text{Chu kì}: 2 \\ \text{Nhóm}: \text{VIA} \end{cases}$$

b) Công thức của hợp chất A là K_2O_2.



c) $K_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2O_2$

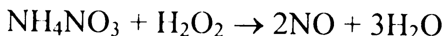
Dung dịch B chứa: KOH và H_2O_2.



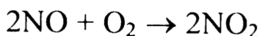
$2KOH + Zn(NO_3)_2 \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2KNO_3$



$Zn(OH)_2 + 2KOH \rightarrow K_2[Zn(OH)_4]$



$NH_4NO_3 + H_2O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O$



$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

Ví dụ 5: Xác định A, B, X, Y biết:

- Hai nguyên tố A, B đứng kế tiếp nhau trong một chu kì của bảng tuần hoàn, có tổng số điện tích hạt nhân là 17 hạt.

- Hai nguyên tố X, Y ở hai chu kì liên tiếp nhau trong một nhóm A có tổng điện tích hạt nhân là + $5,12.10^{-18}$ Culong.

Giải

• Xác định A, B: $\begin{cases} Z_A + Z_B = 17 \\ Z_B - Z_A = 1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Z_A = 8(O) \\ Z_B = 9(F) \end{cases}$

• Xác định X, Y: $Z_X + Z_Y = \dfrac{5,12.10^{-18}}{1,6.10^{-19}} = 32$ (1)

Do X, Y thuộc hai chu kì liên tiếp trong cùng một nhóm A nên X, Y cách nhau 8 hoặc 18 ô.

- *Trường hợp 1:* X, Y cách nhau 8 ô.

$Z_Y - Z_X = 8$ (2)

Giải hệ (1), (2) ta được: $\begin{cases} Z_X = 12(Mg) \\ Z_Y = 20(Ca) \end{cases}$

- *Trường hợp 2:* X, Y cách nhau 18 ô.

$Z_Y - Z_X = 18$ (3)

Giải hệ (1), (3) ta được: $\begin{cases} Z_X = 7(N) \\ Z_Y = 25(Mn) \end{cases}$

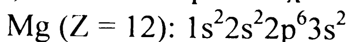
Loại vì Mn và N không thuộc cùng một nhóm.

Ví dụ 6: a) Các ion X^{2+}, Y^{2-} đều có cấu hình electron là $1s^22s^22p^6$. Xác định vị trí của X, Y trong bảng tuần hoàn.

b) Tổng số proton, nơtron, electron trong nguyên tử của một nguyên tố Z là 21. Xác định vị trí của Z trong bảng tuần hoàn và cho biết tính chất hoá học cơ bản của Z và hợp chất của nó.

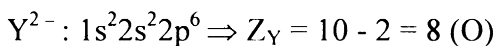
Giải

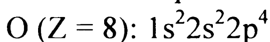
a) X^{2+}: $1s^22s^22p^6 \Rightarrow Z_X = 10 + 2 = 12$ (Mg)



Mg (Z = 12): $1s^22s^22p^63s^2$

Vị trí của Mg trong bảng tuần hoàn: $\begin{cases} \text{STT}: 12 \\ \text{Chu kì}: 3 \\ \text{Nhóm}: \text{IIA} \end{cases}$


$Y^{2-}: 1s^22s^22p^6 \Rightarrow Z_Y = 10 - 2 = 8$ (O)


O (Z = 8): $1s^22s^22p^4$

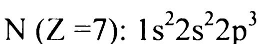
Vị trí của O trong bảng tuần hoàn: $\begin{cases} \text{STT}: 8 \\ \text{Chu kì}: 2 \\ \text{Nhóm}: \text{VIA} \end{cases}$

b) $2Z_X + N_X = 21 \Rightarrow N_X = 21 - 2Z_X$

Đối với nguyên tử bền (trừ H):

$$1 \leqslant \frac{N}{Z} \leqslant 1,5 \Rightarrow 6 = \frac{21}{3,5} \leqslant Z_X \leqslant \frac{21}{3} = 7 \rightarrow Z_X = 6 \text{ hoặc } 7$$

- $Z_X = 6$ (C) $\Rightarrow N_X = 9$ (loại vì cacbon không có đồng vị $^{15}_{6}C$)
- $Z_X = 7$ (N) $\rightarrow N_X = 7$ (nhận vì nitơ có đồng vị $^{14}_{7}N$)


N (Z =7): $1s^22s^22p^3$

- Vị trí: $\begin{cases} \text{STT}: 7 \\ \text{Chu kì}: 2 \\ \text{Nhóm}: \text{VA} \end{cases}$

- Tính chất hoá học cơ bản:

+ Nitơ là một phi kim mạnh

+ Hoá trị cao nhất đối với oxi là V

+ Hoá trị đối với hiđro là III

+ Công thức hợp chất khí với hiđro là NH_3

+ Công thức oxit cao nhất N_2O_5 và công thức hiđroxit tương ứng HNO_3

+ N_2O_5 là oxit axit, HNO_3 là axit mạnh

Ví dụ 7: a) Tổng số hạt proton trong hai hạt nhân nguyên tử của X và Y là 25. X thuộc nhóm VIA. Xác định tên hai nguyên tố X, Y và vị trí của chúng trong bảng tuần hoàn.

b) Viết công thức oxit cao nhất và hiđroxit tương ứng của các nguyên tố Na, Mg, Al, Si, P. Xếp chúng theo chiều giảm dần tính bazơ và tăng dần tính axit.

Giải

a) Theo đề ra ta có:

$Z_X + Z_Y = 25 \Rightarrow Z_X < 25$

Vì X thuộc nhóm VIA nên X chỉ có là O (Z = 8) hoặc S (Z = 16).

• $Z_X = 8 \Rightarrow Z_Y = 25 - 8 = 17$ (Cl)

Vị trí trong bảng tuần hoàn:

- X là O (Z = 8): $1s^2 2s^2 2p^4$

$$\begin{cases} \text{STT}: 8 \\ \text{Chu kì}: 2 \\ \text{Nhóm}: \text{VIA} \end{cases}$$

- Y là Cl (Z = 17): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

$$\begin{cases} \text{STT}: 17 \\ \text{Chu kì}: 3 \\ \text{Nhóm}: \text{VIIA} \end{cases}$$

• $Z_X = 16 \Rightarrow Z_Y = 25 - 17 = 9$ (F)

Vị trí trong bảng tuần hoàn:

- X là S (Z = 16): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

$$\begin{cases} \text{STT}: 16 \\ \text{Chu kì}: 3 \\ \text{Nhóm}: \text{VIA} \end{cases}$$

- Y là F (Z = 9): $1s^2 2s^2 2p^5$

$$\begin{cases} \text{STT}: 9 \\ \text{Chu kì}: 2 \\ \text{Nhóm}: \text{VIIA} \end{cases}$$

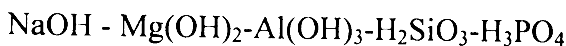
b)

Nguyên tố	Na	Mg	Al	Si	P
Công thức oxit cao nhất	Na_2O Oxit bazơ	MgO Oxit bazơ yếu	Al_2O_3 Oxit lưỡng tính	SiO_2 Oxit axit yếu	P_2O_5 Oxit axit trung bình
Công thức hiđroxit tương ứng	$NaOH$ Bazơ kiềm	$Mg(OH)_2$ Bazơ yếu	$Al(OH)_3$ Hiđroxit lưỡng tính	H_2SiO_3 Axit yếu	H_3PO_4 Axit trung bình

Theo dãy: Na_2O - MgO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5

Hoặc:

$NaOH$ - $Mg(OH)_2$-$Al(OH)_3$-H_2SiO_3-H_3PO_4



Tính bazơ giảm dần đồng thời tính axit tăng dần

Ví dụ 8: a) Hai nguyên tố X và Y thuộc cùng một nhóm, ở hai chu kì liên tiếp trong bảng tuần hoàn. Tổng số hạt proton trong hai nguyên tử là 30. Xác định vị trí của X, Y trong bảng tuần hoàn và cho biết tính chất hoá học cơ bản của Y và hợp chất của nó ($Z_Y > Z_X$).

b) Hai nguyên tố X_1, X_2 thuộc hai chu kì liên tiếp và hai nhóm liên tiếp trong bảng tuần hoàn. Tổng số hạt proton trong hai nguyên tử 21. Xác định vị trí tên hai nguyên tố X_1, X_2.

c) Tổng số hạt proton, nơtron và electron trong nguyên tử Z là 82. Trong đó số hạt mang điện nhiều hơn số hạt không mang điện là 22. Xác định vị trí của Z trong bảnng tuần hoàn và viết cấu hình electron của cation Z^{2+}, Z^{3+}.

Giải

a) Vì X, Y thuộc cùng một nhóm và ở hai chu kì liên tiếp trong bảng tuần hoàn nên chúng cách nhau 8 hoặc 18 ô.

- *Trường hợp 1:* Cách nhau 8 ô

$$\begin{cases} Z_X + Z_Y = 30 \\ Z_Y - Z_X = 8 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Z_X = 11(\text{Na}) \\ Z_Y = 19(\text{K}) \end{cases}$$

- *Trường hợp 2:* Cách nhau 18 ô

$$\begin{cases} Z_X + Z_Y = 30 \\ Z_Y - Z_X = 18 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Z_X = 6(\text{C}) \\ Z_Y = 24(\text{Cr}) \end{cases}$$

Loại vì C thuộc nhóm IVA còn Cr thuộc nhóm VIB

- Vị trí X, Y trong bảng tuần hoàn:

- Na (Z = 11): $1s^22s^22p^63s^1 \Rightarrow$ Vị trí: $\begin{cases} \text{STT}: 11 \\ \text{Chu kì}: 3 \\ \text{Nhóm}: \text{IA} \end{cases}$

- K (Z = 19): $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1 \Rightarrow$ Vị trí: $\begin{cases} \text{STT}: 19 \\ \text{Chu kì}: 4 \\ \text{Nhóm}: \text{IA} \end{cases}$

- Tính chất hoá học cơ bản của Y và hợp chất của nó

+ Kali là một kim loại điển hình

+ Hoá trị cao nhất đối với oxi là I

+ Công thức oxit cao nhất là K_2O và công thức hiđroxit tương ứng KOH

+ K_2O là một oxit bazơ kiềm, KOH là một bazơ rất mạnh

b) Theo đề ra:

$$Z_1 + Z_2 = 21 \Rightarrow \overline{Z} = \frac{21}{2} = 10{,}5 \Rightarrow X_1, X_2 \text{ đều thuộc chu kì nhỏ}$$

Mặt khác, chúng nằm ở hai chu kì liên tiếp và hai nhóm liên tiếp nên chúng cách nhau 7 hoặc 9 ô.

- *Trường hợp 1:* Cách nhau 7 ô

$$\begin{cases} Z_1 + Z_2 = 21 \\ Z_2 - Z_1 = 7 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Z_1 = 7\ (N) \\ Z_2 = 14\ (Si) \end{cases}$$

- Vị trí X_1, X_2 trong bảng tuần hoàn:

+ X_1 là N (Z = 7): $1s^22s^22p^3$ $\Rightarrow$ Vị trí: $\begin{cases} \text{STT}: 7 \\ \text{Chu kì}: 2 \\ \text{Nhóm}: \text{VA} \end{cases}$

+ X_2 là Si (Z = 14): $1s^22s^22p^63s^23p^2$ $\Rightarrow$ Vị trí: $\begin{cases} \text{STT}: 14 \\ \text{Chu kì}: 3 \\ \text{Nhóm}: \text{IVA} \end{cases}$

- *Trường hợp 2:* Cách nhau 9 ô

$$\begin{cases} Z_1 + Z_2 = 21 \\ Z_2 - Z_1 = 9 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Z_1 = 6\ (C) \\ Z_2 = 15\ (P) \end{cases}$$

- Vị trí X_1, X_2 trong bảng tuần hoàn:

+ X_1 là C (Z = 6): $1s^22s^22p^2$ $\Rightarrow$ Vị trí: $\begin{cases} \text{STT}: 6 \\ \text{Chu kì}: 2 \\ \text{Nhóm}: \text{IVA} \end{cases}$

+ X_2 là P (Z = 15): $1s^22s^22p^63s^23p^3$ $\Rightarrow$ Vị trí: $\begin{cases} \text{STT}: 15 \\ \text{Chu kì}: 3 \\ \text{Nhóm}: \text{VA} \end{cases}$

c) Theo đề ra, ta có hệ: $\begin{cases} 2Z_D + N_D = 82 \\ 2Z_D - N_D = 22 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Z_D = 26 \\ N_D = 30 \end{cases}$ $\Rightarrow$ D là sắt (Fe)

Fe (Z = 26): $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^6$

$\Rightarrow$ Cấu hình electron: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$

Vị trí: $\begin{cases} \text{STT}: 26 \\ \text{Chu kì}: 4 \\ \text{Nhóm}: \text{VIIIB} \end{cases}$

$\Rightarrow$ Fe^{2+}: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^6$

$\Rightarrow$ Fe^{3+}: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^5$

DẠNG 2: XÁC ĐỊNH CÔNG THỨC, TÍNH CHẤT HÓA HỌC ĐƠN CHẤT VÀ HỢP CHẤT MỘT NGUYÊN TỐ KHI BIẾT VỊ TRÍ CỦA NÓ TRONG BẢNG TUẦN HOÀN - QUY LUẬT BIẾN ĐỔI TÍNH CHẤT CỦA CÁC NGUYÊN TỐ

Ví dụ 1: Ba nguyên tố X, Y, Z trong cùng một chu kì có tổng số hiệu nguyên tử là 39. Số hiệu nguyên tử Y bằng trung bình cộng số hiệu của nguyên tử X và Z. Nguyên tử của 3 nguyên tố này hầu như không phản ứng với H_2O ở điều kiện thường.

a) Hãy xác định vị trí các nguyên tố trong bảng tuần hoàn.

b) So sánh độ âm điện, bán kính nguyên tử của các nguyên tố đó.

c) So sánh tính bazơ của các hiđroxit.

Giải

a) Ta có: $Z_X + Z_Y + Z_Z = 39$ và $Z_Y = \dfrac{Z_X + Z_Z}{2}$

$\Rightarrow Z_Y = 13 \Rightarrow$ Y là Al: $[Ne]3s^2 3p^1$

Vì nguyên tử của 3 nguyên tố này hầu như không tác dụng với nước ở nhiệt độ thường $\Rightarrow Z_X = 12 \Rightarrow$ X là Mg: $[Ne]3s^2$ và $Z_Z = 14 \Rightarrow$ Z là Si: $[Ne]3s^2 3p^2$

Cả ba nguyên tố đều thuộc chu kì 3. Mg ở nhóm IIA, Al ở nhóm IIIA và Si ở nhóm IVA.

b) Thứ tự độ âm điện: Mg < Al < Si

Thứ tự bán kính nguyên tử: Mg > Al > Si

c) Thứ tự tính bazơ: $Mg(OH)_2 > Al(OH)_3 > Si(OH)_4 \equiv H_2SiO_3.H_2O$

Ví dụ 2: Cho bộ 4 bốn số lượng tử của electron cuối cùng trên 3 nguyên tử A, X, Z và 2 ion Y^+, T^{2+} như sau:

Nguyên tố	n	l	m_l	m_S
A	2	0	0	+1/2
X	3	0	0	+1/2
Y^+	3	1	+1	-1/2
Z	2	0	0	-1/2
T^{2+}	2	1	+1	-1/2

a) Xác định A, X, Y^+, Z, T^{2+}.

b) Trong các ion A^+, X^+, Y^+, Z^{2+}, T^{2+}, ion nào có bán kính lớn nhất ? Hãy giải thích.

Giải

a) Từ dữ kiện đề ra, ta có:

Nguyên tố	Cấu hình electron phân lớp ngoài cùng	Cấu hình electron đầy đủ	Số hiệu nguyên tử (Z)	Kí hiệu hoá học
A	$..2s^1$	$[He]2s^1$	3	Li

X	$...3s^1$	$[Ne]3s^1$	11	Na
Y^+	$...3p^6$	[Ar]	18 +1 =19	K^+
Z	$...2s^2$	$[He]2s^2$	4	Be
T^{2+}	$...2p^6$	[Ne]	10 + 2 =12	Mg^{2+}

b) Các ion tương ứng là: Li^+, Na^+, K^+, Be^{2+} và Mg^{2+}.

Dời các ion trên (tương ứng với các nguyên tố) về cùng nhóm và cùng chu kì, ta được:

Li^+	Be^{2+}
Na^+	Mg^{2+}
K^+	

Ta thấy: Số lớp electron tương ứng của Li^+, Na^+, K^+ tăng dần và số lớp electron tương ứng của Be^{2+}, Mg^{2+} tăng dần nên:

$r_{Li^+} < r_{Na^+} < r_{K^+}$ và $r_{Be^{2+}} < r_{Mg^{2+}}$ (1)

Mặt khác, các ion Li^+ và Be^{2+} hoặc Na^+ và Mg^{2+} có cùng số electron nhưng điện tích hạt nhân của Li^+ nhỏ hơn Be^{2+} hoặc Na^+ nhỏ hơn Mg^{2+} nên lực hút giữa hạt nhân và electron lớp ngoài cùng của Li^+ nhỏ hơn Be^{2+}, Na^+ nhỏ hơn Mg^{2+} dẫn đến $r_{Li^+} > r_{Be^{2+}}$ và $r_{Na^+} > r_{Mg^{2+}}$ (2)

Từ (1) và (2) $\Rightarrow$ K^+ có bán kính lớn nhất.

Ví dụ 3: So sánh bán kính của các nguyên tố sau: K, S, Al, F, Mg, He.

Giải

Xét theo chu kì: $r_{Na} > r_{Mg} > r_{Al} > r_S$; $r_O > r_F$

Xét theo nhóm: $r_K > r_{Na}$; $r_S > r_O$; $r_F > r_{He}$ $\Rightarrow r_K > r_{Mg} > r_{Al} > r_S > r_F > r_{He}$

Ví dụ 4: Hãy sắp xếp (có giải thích) các hạt vi mô cho dưới đây theo chiều giảm dần bán kính hạt:

a) Ne, Na, Na^+, Mg, Mg^{2+}, Al, Al^{3+}, F^-, O^{2-}.

b) S^{2-}, Cl^-, Ar, K^+, Ca^{2+}.

Giải

a) Ta có cấu hình electron của các nguyên tử và ion.

Na (Z = 11): $1s^22s^22p^63s^1 \Rightarrow Na^+$: $1s^22s^22p^6$

Mg (Z = 12): $1s^22s^22p^63s^2 \Rightarrow Mg^{2+}$: $1s^22s^22p^6$

Al (Z = 13): $1s^22s^22p^63s^23p^1 \Rightarrow Al^{3+}$: $1s^22s^22p^6$

Ne, F^-, O^{2-}: $1s^22s^22p^6$

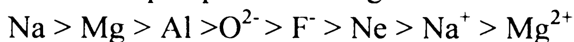
Các nguyên tử Na, Mg, Al có cùng số lớp electron, điện tích hạt nhân tăng dần nên bán kính nguyên tử giảm dần: Na > Mg > Al

Các nguyên tử và ion: O^{2-}, F^-, Ne, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+} có cùng số electron, điện tích hạt nhân tăng dần nên bán kính nguyên tử giảm dần:

$O^{2-} > F^- > Ne > Na^+ > Mg^{2+}$

Mặt khác, Al có 3 lớp electron trong nguyên tử còn O^{2-} chỉ có 2 lớp electron nên bán kính của Al > O^{2-}.

Vậy, ta có thể sắp xếp theo chiều giảm dần bán kính như sau:



$Na > Mg > Al > O^{2-} > F^- > Ne > Na^+ > Mg^{2+}$

b) Tương tự như ý 1a ta cũng có thể sắp sắp theo chiều giảm dần bán kính nguyên tử của các nguyên tử và ion như sau:



$S^{2-} > Cl^- > Ar > K^+ > Ca^{2+}$

Ví dụ 5: Tổng số hạt proton trong hai nguyên tử của hai nguyên tố X, Y là 31. Số hạt mang điện của X nhiều hơn của Y là 14.

a) Xác định vị trí của X, Y trong bảng tuần hoàn.

b) Viết cấu hình electron của các ion bền tạo ra từ X, Y.

c) So sánh tính kim loại hoặc phi kim của X và Y. Lấy ví dụ minh hoạ.

Giải

a) Gọi Z_X, Z_Y lần lượt là số proton trong nguyên tử của hai nguyên tố X, Y.

Theo đề ra, ta có hệ: $\begin{cases} Z_X + Z_Y = 31 \\ 2Z_X - 2Z_Y = 14 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Z_X = 19 (K) \\ Z_Y = 12 (Mg) \end{cases}$

Vị trí của X, Y trong bảng tuần hoàn:

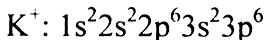
- K (Z = 19): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

$\begin{cases} STT: 19 \\ Chu\ kì: 4 \\ Nhóm: IA \end{cases}$

- Mg (Z = 12): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

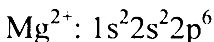
$\begin{cases} STT: 12 \\ Chu\ kì: 3 \\ Nhóm: IIA \end{cases}$

b) K có 1 lectron ngoài cùng nên có khuynh hướng nhường 1 electron này để tạo ra cation K^+ có cấu trúc electron bền vững của agon (Ar) đứng trước.



K^+: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Tương tự như K thì Mg cũng có khuynh hướng nhường đi 2 electron lớp ngoài cùng để có cấu hình bền vững của khsi hiếm neon (Ne).



Mg^{2+}: $1s^2 2s^2 2p^6$

c) Tính kim loại: K > Mg

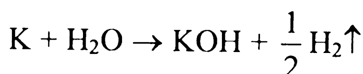
Giải thích:

Theo chu kì 2: Tính kim loại Mg < Na (1)

Theo nhóm IA: Tính kim loại K > Na (2)

(1)(2) ⇒ Tính kim loại Mg < K

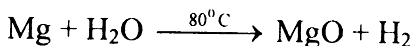
- K phản ứng mãnh liệt với H_2O ở nhiệt độ thường



$$K + H_2O \rightarrow KOH + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$

KOH là một bazơ rất mạnh (bazơ kiềm)

- Mg chỉ phản ứng với H_2O ở nhiệt độ từ 80^0C trở lên



$$Mg + H_2O \xrightarrow{80^0C} MgO + H_2$$

$Mg(OH)_2$ là một bazơ yếu.

Ví dụ 6: Cho các nguyên tố: A, B, D, E có số hiệu nguyên tử tương ứng là: 14, 7, 8, 9.

a) Sắp xếp các nguyên tố trên theo chiều tăng dần tính phi kim từ trái sang phải.

b) Viết công thức oxit cao nhất và hiđroxit tương ứng của A, B, D, E (nếu có). So sánh tính axit của các hiđroxit tương ứng đó.

Giải

a) A (Z = 15) ⇒ A là photpho (P)

B (Z = 7) ⇒ B là nitơ (N)

D (Z = 8) ⇒ D là oxi (O)

E (Z = 9) ⇒ E là flo (F)

Theo chu kì 2: Tính phi kim N < O < F (1)

Theo nhóm VA: Tính phi kim P < N (2)

(1)(2) ⇒ Tính phi kim tăng dần theo dãy: P < N < O < F

b)

Nguyên tố	P	N	O	F
Công thức oxit cao nhất	P_2O_5	N_2O_5		
Công thức hiđroxit tương ứng	$P(OH)_5 \equiv H_3PO_4.H_2O$	$N(OH)_5 \equiv HNO_3.2H_2O$		

Tính axit H_3PO_4 yếu hơn nhiều so với HNO_3 là do N có độ âm điện lớn hơn P và HNO_3 có 2 nguyên tử O không hiđroxi, trong đó H_3PO_4 chỉ có 1 nguyên tử O không hiđroxi.

Ví dụ 7: Các kim loại A, B, C đều thuộc nhóm A và có cấu hình electron nguyên tử lớp ngoài cùng tương ứng là: $3s^1$, $3s^2$, $4s^1$.

a) Sắp xếp theo chiều tăng dần tính kim loại của A, B, C.

b) Viết công thức oxit cao nhất và hiđroxit tương ứng. So sánh tính bazơ của các oxit và hiđroxit này.

Giải

a) Cấu hình electron đầy đủ của các kim loại:

A: $1s^22s^22p^63s^1 \Rightarrow Z_A = 11$ (Na)

B: $1s^22s^22p^63s^2 \Rightarrow Z_B = 12$ (Mg)

C: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1 \Rightarrow Z_C = 19$ (K)

Theo chu kì 2: Tính kim loại: Na > Mg

Theo nhóm IA: Tính kim loại: K > Na

$\Rightarrow$ Tính kim loại tăng dần theo dãy: Mg < Na < Kb)

Nguyên tố	Mg	Na	K
Công thức oxit cao nhất	MgO Oxit bazơ yếu	Na_2O Oxit bazơ mạnh	K_2O Oxit bazơ rất mạnh
Công thức hiđroxit tương ứng	$Mg(OH)_2$ Bazơ yếu	NaOH Bazơ mạnh	KOH Bazơ rất mạnh

Tính bazơ tăng dần theo dãy: $MgO < Na_2O < K_2O$

$Mg(OH)_2 < NaOH < KOH$

DẠNG 3: BÀI TẬP VỀ NĂNG LƯỢNG ION HÓA (I) VÀ ÁI LỰC ELECTRON

Ví dụ 1: a) Hãy xếp các nguyên tố natri, kali, liti theo thứ tự giảm trị số năng lượng ion hoá thứ nhất (I_1). Dựa vào căn cứ nào về cấu tạo nguyên tử để đưa ra quy luật sắp xếp đó ?

b) Dựa vào cấu hình electron, hãy giải thích sự lớn hơn năng lượng ion hoá thứ nhất (I_1) của Mg so với Al (Mg có $I_1 = 7,644$ eV ; Al có $I_1 = 5,984$ eV) .

Giải

a) Thứ tự giảm I_1 là Li, Na, K

Căn cứ: Các nguyên tố đó đều thuộc nhóm IA, có 1 electron hoá trị từ trên xuống tuy điện tích hạt nhân tăng dần nhưng bán kính nguyên tử tăng nhanh do số lớp electron tăng nên lực hút giữa hạt nhân với electron hoá trị giảm từ trên xuống. Kết quả: I_1 giảm từ trên xuống.

b) Mg (Z = 12): $1s^22s^22p^63s^2$; Al(Z = 13): $1s^22s^22p^63s^23p^1$

Khi tách 1 electron của Mg từ phân lớp bão hoà $3s^1$ phải tốn nhiều năng lượng hơn khi tách 1 electron của Al từ phân lớp chưa bão hoà $3p^1$. Do đó Mg có I_1 lớn hơn Al.

Ví dụ 2: Bằng thiết bị và điều kiện thích hợp, một bức xạ có độ dài sóng 58,43 nm được chiếu vào một dòng khí nitơ. Người ta xác định được tốc độ của dòng electron đầu tiên $1,4072.10^6$ $m.s^{-1}$, tốc độ của dòng electron tiếp theo là $1,266.10^6$ $m.s^{-1}$. Tính năng lượng ion hoá thứ nhất (I_1) và năng lượng ion hoá thứ hai (I_2) theo $kJ.mol^{-1}$. Cho hằng số Planck h = $6,6261.10^{-31}$ J.s; tốc độ ánh sáng c = $2,9979.10^8$ $m.s^{-1}$; số Avogadro $N_A = 6,0221.10^{23}$ mol^{-1}; khối lượng electron $m_e = 9,1094.10^{-31}$ kg.

Giải

Giả thiết tác dụng của bức xạ chỉ tách electron từ phân tử nitơ.

$$h\nu = \frac{1}{2}mv_i^2 + I_i \Rightarrow I_i = h\nu - \frac{1}{2}mv_i^2 \quad (*)$$

$$h\nu = 6{,}6261.10^{-31} . 2{,}9979.10^{8} . \frac{1}{58{,}43.10^{-9}} . 6{,}0221.10^{23} .10^{-3}$$

$$= 2050{,}485\ (kJ.mol^{-1})$$

Thay vào (*) ta tính được:

$I_1 = 1507{,}335\ kJ.mol^{-1}$

$I_2 = 1610{,}867\ kJ.mol^{-1}$

Ví dụ 3: Từ thực nghiệm, biết năng lượng ion hóa thứ nhất (I_1) của Li = 5,390 eV. Quá trình $Li \rightarrow Li^{2+} + 2e$ có I_{12} = 81,009 eV. Hãy tính năng lượng ion hóa I_2 và năng lượng kèm theo quá trình $Li \rightarrow Li^{3+} + 3e$

Giải

Ta có: $Li \rightarrow Li^{+} + 1e$ $I_1 = 5{,}390$ eV

$Li \rightarrow Li^{2+} + 2e$ $I_{12} = 81{,}009$ eV

$\Rightarrow Li^{+} \rightarrow Li^{2+} + 1e$ $I_2 = I_{12} - I_1 = 81{,}009 - 5{,}390 = 75{,}619$ eV

$Li^{2+} \rightarrow Li^{3+} + 1e$ $I_3 = -E_3$

Li^{2+} là hệ 1electron một hạt nhân, nên năng lượng của electron được tính theo công thức:

$$E_3 = -13{,}6\frac{Z^2}{n^2} = -13{,}6.\frac{3^2}{1^2} = -122{,}4\ eV \Rightarrow I_3 = 122{,}4\ eV$$

$Li \rightarrow Li^{3+} + 3e$ $I = I_1 + I_2 + I_3 = 203{,}409$ eV

Ví dụ 4: Cho biết một số giá trị năng lượng ion hoá thứ nhất (I_1, eV): 5,14; 7,64; 21,58 của Ne, Na, Mg và một số giá trị năng lượng ion hoá thứ hai (I_2, eV): 41,07; 47,29 của Na và Ne. Hãy gán mỗi giá trị I_1, I_2 cho mỗi nguyên tố và giải thích. Hỏi I_2 của Mg như thế nào so với các giá trị trên ? Vì sao ?

Giải

• Ne ..$2s^2 2p^6$ cấu hình bền vững. Na ...$2s^2 2p^6 3s^1$ có electron 3s dễ tách ra khỏi nguyên tử để có cấu hình bền vững của khí hiếm Ne $\Rightarrow$ I_1 của Na nhỏ hơn I_1 của Ne. Mg ...$2s^2 2p^6 3s^2$ có điện tích hạt nhân lớn hơn so với Na nên năng lượng I_1 lớn hơn I_1 của Na. Vậy:

I_1 (Na) = 5,14; I_1 (Mg) = 7,64; I_1 (Ne) = 21,58.

• Na^{+} có cấu hình bền vững của Ne, trong khi đó Ne^{+} có cấu hình kém bền. Sự tách electron ra khỏi cấu hình bền vững của Na^{+} đòi hỏi một năng lượng I_2 lớn hơn I_2 của Ne. Vậy:

I_2 (Na) = 47,29; I_2 (Ne) = 41,07 .

• Mg^+ có cấu hình $[Ne]3s^1$, trong đó electron 3s dễ tách ra khỏi nguyên tử để có cấu hình bền vững của Ne nên I_2 của Mg nhỏ hơn I_2 của Na

$\Rightarrow I_2$ (Mg) < 47,29.

Ví dụ 5: Cho nguyên tử $_{20}Ca$; $_{21}Sc$; $_{22}Ti$; $_{23}V$; $_{24}Cr$; $_{25}Mn$ có năng lượng ion hoá I_2 (không theo thứ tự) là: 14,15; 12,8; 15,64; 11,87; 16,50; 13,58. Hãy gán các giá trị I_2 thích hợp vào nguyên tử tương ứng với các nguyên tố trên. Giải thích.

Giải

Nguyên tố	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
Cấu hình electron	$[Ar]4s^2$	$[Ar]3d^1 4s^2$	$[Ar]3d^2 4s^2$	$[Ar]3d^3 4s^2$	$[Ar]3d^5 4s^1$	$[Ar]3d^5 4s^2$
Năng lượng ion hoá I_2	11,87	12,80	13,58	14,15	16,50	15,64

Giải thích: Từ Ca đến V đều là sự tách electron 4s thứ 2. Do sự tăng điện tích hạt nhân nên lực hút giữa hạt nhân và các electron 4s tăng dần $\Rightarrow$ năng lượng ion hoá I_2 tăng dần. Đối với crom, do có cấu hình electron đặc biệt, năng lượng ion hoá I_2 là năng lượng cần thiết để tách electron thứ 2 ra khỏi cấu hình $3d^5$ bền vững nên năng lượng ion hoá I_2 của Cr cao hơn I_2 của V và Mn.

C. BÀI TẬP

1. a) Cation M^{2+} có cấu hình electron phân lớp ngoài cùng là $3d^7$. Xác định vị trí của X trong bảng tuần hoàn.

b) Anion X^- có cấu hình electron lớp ngoài cùng là $4s^24p^6$. Xác định vị trí trong bảng tuần hoàn và cho biết tính chất hoá học cơ bản của X, hợp chất oxit cao nhất, hiđroxit tương ứng của nó.

2. Cho biết nguyên tử của các nguyên tố A, B, C có cấu hình electron cuối cùng được xếp vào phân lớp ngoài để có cấu hình electron là: $3p^2$ (A) ; $4s^1$ (B) ; $3d^8$ (C).

a) Viết cấu hình electron đầy đủ của các nguyên tố trên.

b) Xác định vị trí của A, B, C trong bảng tuần hoàn.

3. Nguyên tử của nguyên tố X có cấu hình electron $[Ar]3d^a4s^1$. Xác định cấu hình electron có thể có của X, từ đó cho biết vị trí của X trong bảng tuần hoàn.

4. X, Y là hai nguyên tố thuộc cùng một nhóm ở hai chu kì liên tiếp trong bảng tuần hoàn. Tổng số proton trong hai hạt nhân nguyên tử là 18. Xác định X, Y và so sánh tính kim loại hoặc phi kim giữa chúng. Giải thích.

5. A, B là hai nguyên tố thuộc cùng một chu kì và ở hai nhóm liên tiếp. Tổng số hạt mang điện trong A, B là 66.

a) Xác định vị trí của A, B trong bảng tuần hoàn.

b) So sánh tính chất của A, B và hợp chất oxit cao nhất, hiđroxit tương ứng.

6. Oxit cao nhất của nguyên tố R ứng với công thức R_2O_5, với hiđro nó tạo ra hợp chất khí chứa 91,176% khối lượng R. Tìm R và vị trí của nó trong bảng tuần hoàn.

7. Ba nguyên tố X, Y, Z trong cùng một chu kì có tổng số hiệu nguyên tử 39. Số hiệu nguyên tử Y bằng trung bình cộng số hiệu nguyên tử X và Z. Nguyên tử của 3 nguyên tố này hầu như không phản ứng với H_2O ở điều kiện thường.

a) Hãy xác định vị trí của các nguyên tố đó trong bảng tuần hoàn.

b) So sánh độ âm điện, bán kính nguyên tử của các nguyên tố đó.

c) So sánh tính bazơ của các hiđroxit.

8. a) Các nguyên tố A, B, C, D, E có điện tích dương tương ứng là +16, +8, + 1, + 17, + 11. Không tra bảng tuần hoàn hãy viết cấu hình electron và xác định vị trí của chúng trong bảng tuần hoàn

b) Lấy các nguyên tố chu kì 3 và nhóm IIA trong bảng tuần hoàn để minh họa cho quy luật: Trong một chu kì khi đi từ trái sang phải tính tính bazơ giảm dần đồng thời tính kim loại mạnh dần. Trong một nhóm chính đi từ trên xuống dưới tính bazơ tăng dần đồng thời tính axit giảm dần.

9. Cho hai nguyên tố X và Y cùng nằm trong một nhóm chính của hai chu kì liên tiếp. Tổng số điện tích hạt nhân của X và Y là 24. Hai nguyên tố A và B đứng kế tiếp nhau trong một chu kì, tổng số khối của chúng là 51, số nơtron của B lớn hơn của A là 2, số electron của A bằng số nơtron của nó.

a) Xác định các nguyên tố trên và viết cấu hình electron của chúng.

b) Sắp xếp các nguyên tố theo chiều tăng dần tính kim loại và giảm dần tính phi kim.

c) Hãy viết công thức hợp chất giữa chúng, nếu có.

10. a) Một nguyên tử A có tổng số hạt các loại bằng 115. Số hạt mang điện nhiều hơn số hạt không mang điện là 25 hạt. Hãy xác định vị trí của A trong bảng tuần hoàn.

b) Hai nguyên tố X, Y thuộc cùng nhóm và hai chu kì liên tiếp trong bảng tuần hoàn có tổng điện tích hạt nhân là 16. Xác định vị trí của hai nguyên tố trong bảng tuần hoàn và so sánh tính chất hóa học của chúng.

c) Hai nguyên tố B và D ở cùng một chu kì và thuộc hai nhóm liên tiếp nhau trong bảng tuần hoàn. Tổng số hiệu nguyên tử của B và D là 31. Hãy viết cấu hình electron của B và D. Nêu tính chất hóa học đặc trưng của mỗi nguyên tố và viết cấu hình electron của các ion tạo thành từ tính chất hóa học đặc trưng đó.

11. Nêu ý nghĩa về cấu tạo của cấu hình electron $1s^22s^22p^63s^23p^6$ (1).

Cấu hình này có thể gặp ở nguyên tử hay ion nào ?

12. Ion X^{2-} có phân lớp electron lớp ngoài cùng là $3p^6$.

a) Xác định điện tích hạt nhân, cấu hình electron của nó và vị trí X trong bảng tuần hoàn.

b) Viết công thức oxit cao nhất và hợp chất khí với hiđro của X và nêu tóm tắt tính chất của mỗi hợp chất này, dẫn ra các phương trình phản ứng để minh họa.

13. Căn cứ vào cấu hình electron của Na^+ (Z = 11) và Ne (Z= 10), hãy so sánh bán kính của chúng.

14. Hai nguyên tố A và B có electron cuối cùng ứng với 4 số lượng tử:

A ($n = 3$; $l = 1$; $m_l = 0$; $m_S = -1/2$)

B ($n = 4$; $l = 1$; $m_l = -1$; $m_S = -1/2$)

Viết cấu hình electron, xác định vị trí của A và B trong bảng tuần hoàn

15. Một hợp chất A tạo thành từ các ion X^+ và Y^{2-}. Trong ion X^+ có 5 hạt nhân của hai nguyên tố và có 10 electron. Trong ion Y^{2-} có 4 hạt nhân thuộc hai nguyên tố trong cùng một chu kì và đứng cách nhau một ô trong bảng tuần hoàn. Tổng số electron trong Y^{2-} là 32. Hãy xác định các nguyên tố trong hợp chất A và lập công thức hoá học của A.

D. HƯỚNG DẪN GIẢI

1. a) Cấu hình electron đầy đủ của M^{2+}: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^7$

$\Rightarrow Z_M = Z_{M^{2+}}$ = Số e (M^{2+}) + 2 = 25 + 2 = 27 (Co)

Co (Z = 27): $1s^22s^22p^63s^23p^63d^74s^2$

Vị trí của Co trong bảng tuần hoàn: $\begin{cases} \text{STT}: 27 \\ \text{Chu kì}: 4 \\ \text{Nhóm}: \text{VIIIB} \end{cases}$

b) Cấu hình electron đầy đủ của X^-: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^6$

$\Rightarrow Z_X = Z_{X^-}$ = Số e (X^-) - 1 = 36 - 1 = 35 (Br)

Br (Z = 35): $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^5$

- Vị trí của Br trong bảng tuần hoàn: $\begin{cases} \text{STT}: 35 \\ \text{Chu kì}: 4 \\ \text{Nhóm}: \text{VIIA} \end{cases}$

- Tính chất hoá học cơ bản và hợp chất của nó:
- Br là một phi kim điển hình.
- Hoá trị cao nhất đối với O là VII
- Hoá trị đối với H là I
- Công thức oxit cao nhất Br_2O_7, công thức hiđroxit tương ứng


$Br(OH)_7 \equiv HBrO_4.3H_2O$.

- Công thức hợp chất khí với H là HBr
- Br_2O_7 là oxit axit, $HBrO_4$ là axit rất mạnh.

2. a) Cấu hình electron đầy đủ:

A: $1s^22s^22p^63s^23p^2 \Rightarrow Z_A = 14$ (Si)

B: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 \Rightarrow Z_B = 19$ (K)

C: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2 \Rightarrow Z_C = 28$ (Ni)

b) Vị trí trong bảng tuần hoàn:

- Si: $\begin{cases} \text{STT}: 14 \\ \text{Chu kì}: 3 \\ \text{Nhóm}: \text{IVA} \end{cases}$

- K: $\begin{cases} \text{STT}: 19 \\ \text{Chu kì}: 4 \\ \text{Nhóm}: \text{IA} \end{cases}$

- Ni: $\begin{cases} \text{STT}: 28 \\ \text{Chu kì}: 4 \\ \text{Nhóm}: \text{VIIIB} \end{cases}$

3. Vì nguyên tử của nguyên tố X có cấu hình electron $[Ar]3d^a4s^1$ nên a = 0 ; 5 hoặc 10.

- Nếu a = 0 $\Rightarrow$ X: $[Ar]4s^1 \equiv 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 \Rightarrow Z_X = 19$ (K)

Vị trí của K trong bảng tuần hoàn: $\begin{cases} \text{STT}: 19 \\ \text{Chu kì}: 4 \\ \text{Nhóm}: \text{IA} \end{cases}$

- Nếu a = 5 $\Rightarrow$ X: $[Ar]3d^5 4s^1 \equiv 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1 \Rightarrow Z_X = 24$ (Cr)

Vị trí của Cr trong bảng tuần hoàn: $\begin{cases} \text{STT}: 24 \\ \text{Chu kì}: 4 \\ \text{Nhóm}: \text{VIB} \end{cases}$

- Nếu a = 10 $\Rightarrow$ X: $[Ar]3d^{10} 4s^1 \equiv 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1 \Rightarrow Z_X = 29$ (Cu)

Vị trí của Cu trong bảng tuần hoàn: $\begin{cases} \text{STT}: 29 \\ \text{Chu kì}: 4 \\ \text{Nhóm}: \text{IB} \end{cases}$

4. Gọi Z_X, Z_Y lần lượt là số proton của hai nguyên tử X, Y.

Ta có: $Z_X + Z_Y = 14$ (1)

$\Rightarrow \overline{Z} = \frac{14}{2} = 7 \Rightarrow Z_X < 7 \Rightarrow$ X thuộc chu kì 1 hoặc 2

$\Rightarrow$ Y thuộc chu kì 2 hay 3 tức là X, Y thuộc chu kì nhỏ

Do X, Y thuộc cùng một nhóm và ở hai chu kì nhỏ liên tiếp nên cách nhau 8 ô.

$Z_Y - Z_X = 8$ (2)

Giải hệ (1) (2) ta được: $\begin{cases} Z_X = 3(Li) \\ Z_Y = 11(Na) \end{cases}$

Tính kim loại: Li < Na vì Na có số lớp electron lớn hơn Li nên Na có bán kính nguyên tử lớn hơn Li dẫn đến khả năng nhường electron của Na mạnh hơn Li.

5. a) Gọi Z_A, Z_B lần lượt là số proton trong hai nguyên tử của hai nguyên tố A, B.

Từ dữ kiện đề ra, ta có hệ: $\begin{cases} 2(Z_A + Z_B) = 66 \\ Z_B - Z_A = 1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Z_A = 16(S) \\ Z_B = 17(Cl) \end{cases}$

Vị trí của A, B trong bảng tuần hoàn:

- A là S (Z = 16): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

$\begin{cases} \text{STT}: 16 \\ \text{Chu kì}: 3 \\ \text{Nhóm}: \text{VIA} \end{cases}$

- B là Cl (Z = 17): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

$\begin{cases} \text{STT}: 17 \\ \text{Chu kì}: 3 \\ \text{Nhóm}: \text{VIIA} \end{cases}$

b) Tính phi kim của Cl mạnh hơn S vì Cl có bán kính nguyên tử bé hơn S nên khả năng hút electron mạnh hơn.

Nguyên tố	S	Cl
Công thức oxit cao nhất	SO_3	Cl_2O_7
Công thức hiđroxit tương ứng	$S(OH)_6 \equiv H_2SO_4.2H_2O$	$Cl(OH)_7 \equiv HClO_4.3H_2O$

Tính axit: $SO_3 < Cl_2O_7$

$H_2SO_4 < HClO_4$

6. Oxit cao nhất của nguyên tố R ứng với công thức R_2O_5 ⇒ Công thức hợp chất khí với hiđro là RH_3.

Theo đề ra, ta có: $\%R = \frac{R}{R+3} = \frac{91,176}{100} \Rightarrow R = 31$ (P)

Vị trí của P trong bảng tuần hoàn:

P (Z = 15): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

$\begin{cases} \text{STT}: 15 \\ \text{Chu kì}: 3 \\ \text{Nhóm}: \text{VA} \end{cases}$

7. a) Theo đề ra, ta có:

$$Z_X + Z_Y + Z_Z = 39 \qquad (1)$$

$$Z_Y = \frac{Z_X + Z_Z}{2} \qquad (2)$$

$\Rightarrow Z_Y = 13 \Rightarrow$ Y là Al: [Ne]$3s^2 3p^1$

Vì nguyên tử của 3 nguyên tố này hầu như không phản ứng với H_2O ở điều kiện thường nên $Z_X = 12 \Rightarrow$ X là Mg: [Ne]$3s^2$

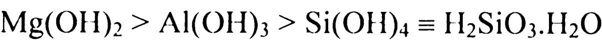
$\Rightarrow Z_Z = 14 \Rightarrow$ Z là Si: [Ne]$3s^2 3p^2$

- Cả 3 nguyên tố đều thuộc chu kì 3. Mg ở nhóm IIA, Al ở nhóm IIIA và Si ở nhóm IVA.

b) Thứ tự độ âm điện: Mg < Al < Si

Thứ tự bán kính nguyên tử: Mg > Al > Si

c) Thứ tự tính bazơ:



$Mg(OH)_2 > Al(OH)_3 > Si(OH)_4 \equiv H_2SiO_3.H_2O$

Bazơ yếu	Hidroxit lưỡng tính	Axit yếu

8. a)

Nguyên tố	A (Z = 16)	B (Z = 8)	C (Z = 1)	D (Z = 17)	E (Z = 11)
Cấu hình electron	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^1$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Vị trí	Số thứ tự: 16; chu kì: 3; nhóm: VIA	Số thứ tự: 8; chu kì: 2; nhóm: VIA	Số thứ tự: 1; chu kì: 1; nhóm IA	Số thứ tự: 17; chu kì: 3; nhóm: VIIA	Số thứ tự: 11; chu kì: 3; nhóm: IA

b) Bạn đọc tự giải

9.

a) Gọi Z_X, Z_Y, Z_A, Z_B lần lượt là số proton trong nguyên tử của các nguyên tố X, Y, A, B.

• Tìm X, Y

Theo đề ra: $Z_X + Z_Y = 24 \qquad (1)$

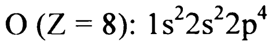
$\Rightarrow \overline{Z} = \frac{24}{2} = 12 \rightarrow$ X, Y là hai nguyên tố thuộc chu kì nhỏ.

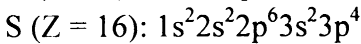
Do chúng cùng thuộc cùng một nhóm và ở hai chu kì liên tiếp nên chúng cách nhau 8 ô.

$Z_Y - Z_X = 8 \qquad (2)$

Giải hệ (1) (2) $\rightarrow Z_X = 8$ (O) và $Z_Y = 16$ (S)

⇒ Cấu hình electron:


O (Z = 8): $1s^2 2s^2 2p^4$

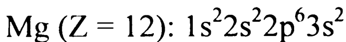

S (Z = 16): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

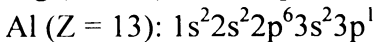
• Tìm A, B

$$\begin{cases} Z_A + N_A + Z_B + N_B = 51 \\ Z_B - Z_A = 1 \\ N_B - N_A = 2 \\ Z_A = N_A \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Z_A = 12 \\ N_A = 12 \\ Z_B = 13 \\ N_B = 14 \end{cases}$$

A là Mg; B là Al

⇒ Cấu hình electron:


Mg (Z = 12): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$


Al (Z = 13): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

b) Theo nhóm VIA tính phi kim: O > S

Theo chu kì 3 tính kim loại: Al < Mg

⇒ Theo dãy: Al - Mg - S - O thì tính kim loại giảm đồng thời tính phi kim tăng

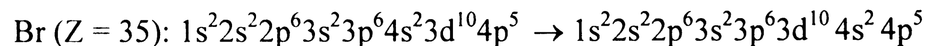
c) Công thức hợp chất giữa chúng


Al_2O_3, Al_2S_3, MgO, MgS, SO_2, SO_3

10. a) Gọi Z_A, N_A lần lượt là số proton và số nơtron của A.

Ta có: $\begin{cases} 2Z_A + N_A = 115 \\ 2Z_A - N_A = 25 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Z_A = 35 \\ N_A = 45 \end{cases} \Rightarrow$ A là brom (Br)

Cấu hình electron:


Br (Z = 35): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$

Vị trí: $\begin{cases} \text{STT}: 35 \\ \text{Chu kì}: 4 \\ \text{Nhóm}: \text{VIIA} \end{cases}$

b) Gọi Z_X, Z_Y lần lượt là số điện tích hạt nhân trong nguyên tử của hai nguyên tố X, Y. Ta có:

$Z_X + Z_Y = 16$ (1)

$\rightarrow \overline{Z} = \frac{16}{2} = 8$

⇒ X, Y là hai nguyên tố thuộc chu kì nhỏ.

Do chúng cùng thuộc cùng một nhóm và ở hai chu kì liên tiếp nên chúng cách nhau 8 ô.

$Z_Y - Z_X = 8$ (2)

Giải hệ (1) (2) → $Z_X = 4$ (Be) và $Z_Y = 12$ (Mg)

• Vị trí:

Be (Z = 4): $1s^2 2s^2$ ⇒ Số thứ tự: 4; chu kì: 2; nhóm IIA

Mg (Z = 12): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ⇒ Số thứ tự: 12; chu kì 3; nhóm IIA

c) Theo đề ra, ta có hệ: $\begin{cases} Z_B + Z_D = 31 \\ Z_D - Z_B = 1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Z_B = 15 \\ Z_D = 16 \end{cases}$

⇒ B là photpho (P); D là lưu huỳnh (S)

Cấu hình electron:

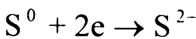
P (Z = 15): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

S (Z = 16): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Tính chất hóa học đặc trưng của P và S là tính oxi hóa.



$P^0 + 3e \rightarrow P^{3-}$



$S^0 + 2e \rightarrow S^{2-}$

Cấu hình electron của các ion:

P^{3-}: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

S^{2-}: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

11. Kí hiệu (1) là cấu hình electron. Có thể đó là cấu hình electron của:

• Nguyên tử: lúc đó ta biết

- Điện tích hạt nhân của nguyên tố là 18 vì trong (1) có 18 electron. Đó là nguyên tử của nguyên tố Ar.

- Nguyên tố này ở chu kỳ 3 vì trong (1) có 3 lớp electron.

- Đây là nguyên tố khí trơ vì số electron lớp ngoài cùng đạt tới bão hoà là 8.

• Ion dương (cation):

- Có thể là ion có điện tích 1+ lúc đó nguyên tử ban đầu có cấu hình electron là $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ (2)

+ Điện tích hạt nhân của nguyên tố là 19 vì trong (2) có 19 electron. Đó là nguyên tử của nguyên tố K.

+ Nguyên tố này ở chu kỳ 4 vì trong (2) có 4 lớp electron.

+ (1) là cấu hình electron của K^+.

- Có thể là ion có điện tích 2+ lúc đó nguyên tử ban đầu có cấu hình electron là $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ (3)

+ Điện tích hạt nhân của nguyên tố là 20 vì trong (3) có 20 electron. Đó là nguyên tử của nguyên tố Ca.

+ Nguyên tố này ở chu kỳ 4 vì trong (3) có 4 lớp electron.

+ (1) là cấu hình electron của Ca^{2+}.

- Về nguyên tắc có thể có cation điện tích từ 3+ trở lên.

• Ion âm (anion):

- Có thể là ion có điện tích 1- lúc đó nguyên tử ban đầu có cấu hình electron là $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ (4)

+ Điện tích hạt nhân của nguyên tố là 17 vì trong (4) có 17 electron. Đó là nguyên tử của nguyên tố Cl.

+ Nguyên tố này ở chu kỳ 3 vì trong (4) có 3 lớp electron.

+ (1) là cấu hình electron của Cl^-.

- Có thể là ion có điện tích 2- lúc đó nguyên tử ban đầu có cấu hình electron là $1s^22s^22p^63s^23p^4$ (5)

+ Điện tích hạt nhân của nguyên tố là 16 vì trong (5) có 16 electron. Đó là nguyên tử của nguyên tố S.

+ Nguyên tố này ở chu kỳ 3 vì trong (5) có 3 lớp electron.

+ (1) là cấu hình electron của S^{2-}. Thực tế ion này khó tồn tại.

Anion có điện tích từ 3- trở đi rất ít gặp.

12. a) X^{2-}: $1s^22s^22p^63s^23p^6$ và X: $1s^22s^22p^63s^23p^4$.

X có điện tích hạt nhân = 16, ở chu kỳ 3 và nhóm VIA

b) XO_3 là oxitaxit mạnh và H_2X có tính axit.

13. Đáp số:

1) a) r: Na > Al > P > Cl

b) X: Na < Al < P < Cl

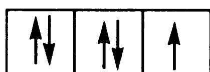
2) r: Na^+ < Ne

14. Theo đề ra:

- Electron cuối cùng của A ứng với bộ bốn số lượng tử:

$n = 3$; $l = 1$; $m_l = 0$; $m_s = -1/2$

⇒ Cấu electron phân lớp ngoài cùng: ...$3p^5$



m_l: -1 0 +1

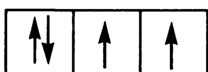
⇒ Cấu hình electron đầy đủ của A: $1s^22s^22p^63s^23p^5 \Rightarrow Z = \Sigma e = 17$ (Cl)

Vị trí của Cl trong bảng tuần hoàn: $\begin{cases} \text{STT}: 17 \\ \text{Chu kì}: 3 \\ \text{Nhóm}: \text{VIIA} \end{cases}$

- Electron cuối cùng của B ứng với bộ bốn số lượng tử:

$n = 4$; $l = 1$; $m_l = -1$; $m_s = -1/2$

⇒ Cấu electron phân lớp ngoài cùng: ...$4p^4$



m_l: -1 0 +1

⇒ Cấu hình electron đầy đủ của B: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^4 \Rightarrow Z = \Sigma e = 34$ (Se)

Vị trí của Se trong bảng tuần hoàn: $\begin{cases} \text{STT}: 34 \\ \text{Chu kì}: 4 \\ \text{Nhóm}: \text{VIA} \end{cases}$

15. Xác định X^+:

Tổng số hạt proton trong X^+ là: 10 + 1 = 11

$\Rightarrow \overline{Z} = \dfrac{11}{5} = 2{,}2 \Rightarrow$ Trong X^+ có chứa nguyên tử H.

Gọi nguyên tử thứ hai trong X^+ là R, công thức X^+ có thể là

$RH_4^+: Z_R + 4 = 11 \Rightarrow Z_R = 7$ (N) $\Rightarrow X^+$ là NH_4^+

$R_2H_3^+: 2Z_R + 3 = 11 \Rightarrow Z_R = 4$ (loại)

$R_3H_2^+: 3Z_R + 2 = 11 \Rightarrow Z_R = 3$ (loại)

Xác định ion Y^{2-}:

Y^{2-} có 32 electron nên tổng số hạt proton trong 4 hạt nhân của Y^{2-} là:

$32 - 2 = 30 \Rightarrow \overline{Z} = \dfrac{30}{4} = 7{,}5$

$\Rightarrow$ Hai nguyên tố trong Y^{2-} đều thuộc chu kì 2. Gọi A, B là hai nguyên tố trong $Y^{2-} \Rightarrow Z_B = Z_A + 2$.

Công thức Y^{2-} có thể là:

$AB_3^{2-}: \begin{cases} Z_A + 3Z_B = 30 \\ Z_B = Z_A + 2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Z_A = 6\,(C) \\ Z_B = 8\,(O) \end{cases} \Rightarrow Y^{2-}: CO_3^{2-}$

$A_2B_2^{2-}: \begin{cases} 2Z_A + 2Z_B = 30 \\ Z_B = Z_A + 2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Z_A = 6{,}5 \\ Z_B = 8{,}5 \end{cases}$ (loại)

$A_3B^{2-}: \begin{cases} 3Z_A + Z_B = 30 \\ Z_B = Z_A + 2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Z_A = 7 \\ Z_B = 9 \end{cases}$ (loại)

Vậy hợp chất A có công thức là $(NH_4)_2CO_3$.

CHUYÊN ĐỀ 3. CẤU TẠO PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT HOÁ HỌC

A. LÍ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. KHÁI QUÁT VỀ PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT

1. Khái niệm

Phân tử gồm một số có giới hạn các nguyên tử và các electron tương tác với nhau và được phân bố một cách xác định trong không gian tạo thành một cấu trúc thống nhất bền vững.

Giữa các phân tử có 1 tương tác chủ yếu được gọi là tương tác Vandevan, vì vậy tuỳ nhiệt độ và ánh sáng các phân tử chẳng những tồn tại ở trạng thái khí phân tán mà còn tồn tại ở trạng thái ngưng tụ: rắn, lỏng.

Liên kết hoá học là sự kết hợp giữa các nguyên tử tạo thành phân tử hay tinh thể bền vững hơn.

2. Quy tắc bát tử (8 electron)

Nguyên tử của các nguyên tố có khuynh hướng liên kết với các nguyên tử khác để đạt được cấu hình electron vững bền của các khí hiếm với 8 electron (hoặc 2 đối với heli) ở lớp ngoài cùng.

Với quy tắc bát tử, người ta có thể giải thích một cách định tính sự hình thành các loại liên kết trong phân tử, đặc biệt là cách viết công thức cấu tạo trong các hợp chất thông thường.

Vì phân tử là một hệ phức tạp nên nhiều trường hợp quy tắc bát tử tỏ ra không đầy đủ. *Ví dụ:* PCl_5, BeH_2, LiCl, NO, NO_2 ...

II. LIÊN KẾT ION

1. Sự hình thành ion

a) Ion

Nguyên tử trung hoà về điện vì số proton bằng số electron. Trong phản ứng hoá học, nếu nguyên tử mất bớt hoặc thu thêm electron, nó sẽ trở thành phần tử mang điện tích dương hoặc âm. *Nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử mang điện được gọi là ion.*

• *Ion dương (hay cation):*

Ion mang điện tích dương được gọi là *ion dương hay cation.* Thí dụ:


$Na \rightarrow Na^+ + 1e$


$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$

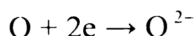

$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$

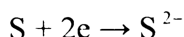
Người ta gọi tên cation kim loại bằng cách đặt trước tên kim loại từ cation. Thí dụ: Li^+: cation liti; Mg^{2+}: cation magie; Al^{3+}: cation nhôm; Cu^+: cation đồng I; Cu^{2+}: cation đồng II; ...

• *Ion âm (hay anion):*

Ion mang điện tích âm được gọi là *ion âm hay anion*. Thí dụ:


$Cl + 1e \rightarrow Cl^-$


$O + 2e \rightarrow O^{2-}$


$S + 2e \rightarrow S^{2-}$

Người ta thường gọi tên các anion bằng tên gốc axit tương ứng. Thí dụ:

F^- : ion florua ; Cl^- : ion clorua ; S^{2-} : ion sunfua. Ion O^{2-} được gọi là ion oxit.

b) Ion đơn nguyên tử và ion đa nguyên tử

Ion đơn nguyên tử là ion được tạo nên từ một nguyên tử.

Thí dụ: Li^+, Al^{3+}, Ca^{2+}, Br^-, ...

Ion đa nguyên tử là ion được tạo nên từ nhiều nguyên tử liên kết với nhau để thành một nhóm nguyên tử mang điện tích dương hay âm. Thí dụ, ion amoni (NH_4^+), ion nitrat (NO_3^-), ion sunfat (SO_4^{2-}), ion đihiđro photphat ($H_2PO_4^-$), ...

2. Liên kết ion

Là liên kết được tạo thành do lực hút tĩnh điện giữa các ion mang điện tích trái dấu.

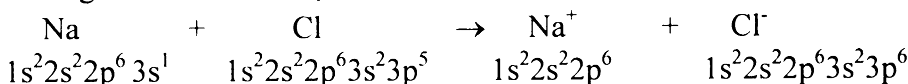
- Trong phân tử nếu cặp electron chung bị *lệch hẳn* về phía một nguyên tử ta sẽ có liên kết ion.

- Liên kết ion thường được hình thành giữa kim loại điển hình và phi kim điển hình.

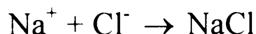
- Liên kết A - B là liên kết ion ↔ Hiệu độ âm điện ($\Delta\chi = |\chi_A - \chi_B| > 1,7$.

Khi đó A sẽ *nhường hẳn* electron hóa trị cho B để trở thành các ion trái dấu.

Thí dụ: Liên kết Na^+Cl^- là liên kết ion vì trong quá trình hình thành liên kết Na đã nhường 1 electron hóa trị cho Cl để trở thành các ion Na^+ và Cl^-.


$$\underset{1s^22s^22p^63s^1}{Na} + \underset{1s^22s^22p^63s^23p^5}{Cl} \rightarrow \underset{1s^22s^22p^6}{Na^+} + \underset{1s^22s^22p^63s^23p^6}{Cl^-}$$

Hai ion được tạo thành mang điện tích trái dấu hút nhau bằng lực hút tĩnh điện, tạo nên phân tử NaCl.


$Na^+ + Cl^- \rightarrow NaCl$

3. Tinh thể và mạng tinh thể ion

a) Khái niệm về tinh thể

Tinh thể được cấu tạo từ những nguyên tử, hoặc ion, hoặc phân tử. Các hạt này sắp xếp một cách đều đặn, tuần hoàn theo một trật tự nhất định trong không gian tạo thành mạng tinh thể. Các tinh thể thường có hình dạng không gian xác định.

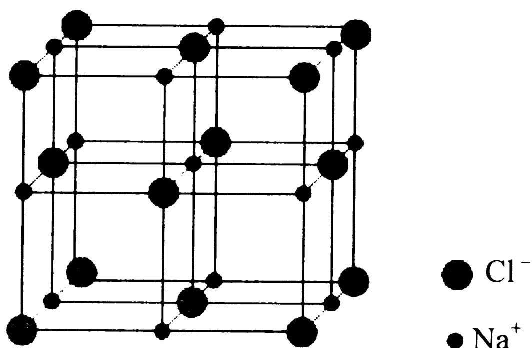
b) Mạng tinh thể ion

Xét mạng tinh thể NaCl:

Mạng tinh thể NaCl có cấu trúc hình lập phương. Các ion Na^+ và Cl^- nằm ở các nút mạng tinh thể một cách luân phiên.

Trong tinh thể NaCl, cứ một ion Na^+ được bao quanh bởi 6 ion Cl^-.

Ngược lại, một ion Cl^- được bao quanh bởi 6 ion Na^+.



Mô hình mạng tinh thể NaCl

Tinh thể NaCl được tạo bởi rất nhiều ion Na^+ và Cl^-, không có phân tử NaCl riêng biệt. Tuy vậy, để đơn giản người ta chỉ viết NaCl. Tương tự đối với các hợp chất ion khác như: KCl, $MgCl_2$, ...

c) Tính chất chung của hợp chất ion

Ở điều kiện thường, các hợp chất ion thường tồn tại ở dạng tinh thể, có tính bền vững, thường có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi khá cao. Các hợp chất ion chỉ tồn tại ở dạng phân tử riêng rẽ khi chúng ở trạng thái hơi.

Các hợp chất ion thường tan nhiều trong nước. Khi nóng chảy và khi hoà tan trong nước chúng dẫn điện, còn trạng thái rắn thì không dẫn điện.

III. LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ

1. Liên kết cộng hoá trị

Liên kết cộng hoá trị là liên kết được hình thành bằng một hay nhiều cặp electron chung.

Mỗi cặp electron chung tạo nên một liên kết cộng hóa trị.

- Liên kết cộng hóa trị thường được hình thành từ hai nguyên tử phi kim có độ âm điện bằng nhau hoặc chênh lệch nhau không nhiều ($0 \leqslant \Delta\chi < 1,7$).

Dựa vào vị trí của cặp electron liên kết mà người ta phân ra làm hai loại:

• ***Liên kết cộng hoá trị không cực***

Là liên kết xảy ra trong các đơn chất như H_2, O_2, Cl_2, N_2, Br_2, ...

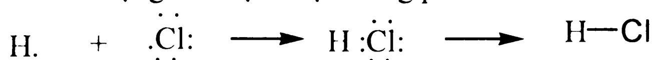
Cặp electron chung không bị lệch về nguyên tử của nguyên tố nào. Do đó, liên kết trong phân tử đó không bị phân cực. Đó là liên kết cộng hóa trị *không có cực*. Thí dụ:

Sự hình thành liên kết cộng hóa trị không có cực trong phân tử H_2 có thể biểu diễn như sau:



• ***Liên kết cộng hoá trị có cực***

Liên kết cộng hóa trị trong đó cặp electron chung bị lệch về phía một nguyên tử (có giá trị độ âm điện lớn hơn), thì đó là liên kết *cộng hóa trị có cực.* Thí dụ: Sự hình thành liên kết cộng hóa trị có cực trong phân tử HCl có thể biểu diễn như sau:



Công thức electron *Công thức cấu tạo*

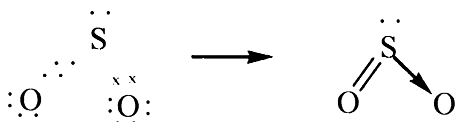
Quy ước: $0 \leqslant \Delta\chi < 0,4 \rightarrow$ liên kết cộng hóa trị không có cực.

$0,4 \leqslant \Delta\chi < 1,7 \rightarrow$ liên kết cộng hóa trị có cực.

2. Liên kết cho - nhận (trường hợp đặc biệt của liên kết cộng hóa trị)

Trong một số trường hợp cặp electron chung chỉ do một nguyên tử của nguyên tố đóng góp thì liên kết giữa hai nguyên tử là *liên kết cho - nhận.* Thí dụ:

Công thức electron và công thức cấu tạo của phân tử SO_2 có thể biểu diễn như sau:



Công thức electron *Công thức cấu tạo*

3. Liên kết kim loại

Liên kết kim loại là liên kết được hình thành giữa các nguyên tử và ion kim loại trong mạng tinh thể do sự tham gia của các electron tự do. Thí dụ:

Trong tinh thể kim loại Na, ion Na^+ và nguyên tử Na nằm ở những nút của của mạng tinh thể, Các electron hóa trị liên kết yếu với hạt nhân nên dễ tách khỏi nguyên tử và chuyển động tự do trong mạng tinh thể. Lực hút gữa các electron này với các ion Na^+ tạo nên liên kết kim loại.

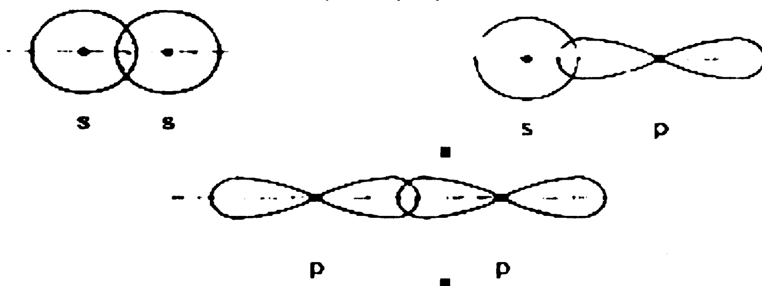
4. Liên kết sigma (δ)

Sự xen phủ trong đó trục các obitan tham gia liên kết trùng với đường nối tâm của hai nguyên tử liên kết gọi là sự xen phủ trục.

Liên kết δ được hình thành do sự xen phủ trục của hai obitan.

Độ bền liên kết δ theo thứ tự:

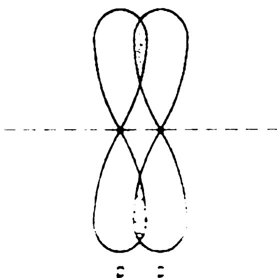
$$\delta_{ns-ns} < \delta_{ns-np} < \delta_{np-np}$$



5. Liên kết pi (π)

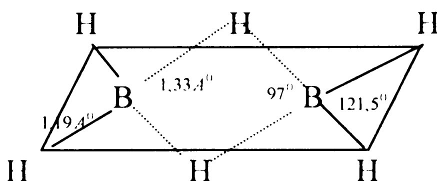
Sự xen phủ trong đó trục của các obitan tham gia liên kết song song với nhau và vuông góc với đường nối tâm của hai nguyên tử liên kết được gọi là sự xen phủ bên.

Liên kết π được hình thành do sự xen phủ bên của hai obitan.



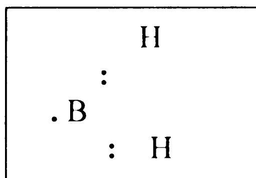
6. Liên kết ba tâm

Khi nghiên cứu hiđrua của bo người ta dự đoán nó tồn tại ở dạng BH_3 phân tử monome bình thường. Song hợp chất này không xuất hiện, mà xuất hiện dạng polime, phổ biến nhất là dạng đime B_2H_6. Nếu vẽ sơ đồ phân bố electron thì rõ ràng không đủ số electrron để tạo từng cặp electrron giữa hai nguyên tử tạo liên kết, tức là hợp chất này thiếu electron. Cấu tạo của boran B_2H_6 được mô tả ở hình dưới đây:



Hiện nay bản chất của liên kết trong các hợp chất thiếu electron được mô tả tốt nhất trong phạm vi thuyết MO, tức là liên kết cộng hoá trị được tạo ra bằng sự tổ hợp AO của một nguyên tử này với một nguyên tử khác để tạo ra 2 MO liên kết và phản liên kết. Nếu nghiên cứu hợp chất 3 nguyên tử, thì sự tổ hợp sẽ tạo ra 3 MO gồm MO_{lk}, MO_{plk} và MO_{klk}.

Áp dụng cách lập luận này đối với phân tử B_2H_6 có thể biểu diễn nó thành hai nhóm BH_2, tất cả các nghhuyên tử trong nhóm này đều nằm trên một mặt phẳng như được mô tả ở hình sau:



Trong mỗi nhóm BH_2 có 2 liên kết 2 electron và một electron độc thân. Sau đó hai phần được liên kết với nhau nhờ các hiđro. Ở đây xuất hiện sự thiếu hụt electron vì liên kết BHB chỉ được sắp xếp 2 electron. Có thể xây dựng hai liên kết 3 tâm, mỗi liên kết được tạo ra bởi oabitan phân tử của hai nguyên tử bo và một

nguyên tử H. Đối với loại liên kết này phải sử dụng sự tổ hợp của 2 AO lai hoá sp^3 của hai nguyên tử bo và AOs của nguyên tử H. Kết quả xuất hiện 2 bộ MO 3 tâm với 4 electron làm cho cấu trúc phân tử trở nên bền hơn.

Ví dụ: a) Tại sao có các phân tử BF_3, BCl_3, BBr_3 nhưng không có phân tử BH_3?

b) Tại sao có phân tử Al_2Cl_6, nhưng không có phân tử B_2Cl_6 ?

Giải

a) Sự có mặt của liên kết π trong các phân tử BF_3, BCl_3... làm cho các lớp vỏ hoá trị của nguyên tử B lẫn nguyên tử halogen đạt quy tắc bát tử (bền vững). Không có được liên kết π ở BH_3, quanh B chỉ có 6e ở lớp vỏ ngoài cùng nên phân tử BH_3 không bền vững và có khuynh hướng dime hoá để có cấu trúc bền vững (sự có mặt 2 liên kết 3 tâm xuất hiện sự xen phủ của 2 obital lai hóa sp^2 của nguyên tử B và obital 1s của H làm cho các nguyên tử B đều bão hoà phối trí và có cơ cấu bền vững).

b) Kích thước của nguyên tử B quá nhỏ nên sự có mặt 4 nguyên tử Cl có thể tích tương đối lớn quanh nó sẽ gây ra tương tác đẩy lớn (hiệu ứng không gian hay yếu tố lập thể) làm cho phân tử kém bền vững.

7. Tính chất của các chất có liên kết cộng hoá trị

Các chất mà phân tử có liên kết cộng hoá trị có thể là chất rắn như đường, lưu huỳnh, iot, ..., có thể là chất lỏng như: nước, ancol, ... hoặc chất khí như khí cacbonic, clo, hiđro, ...Các chất có cực như ancol etylic, đường, ...tan nhiều trong dung môi có cực như nước. Phần lớn các chất không cực như iot, các chất hữu cơ không cực tan trong dung môi không cực như benzen, cacbon tetraclorua,... Nói chung, các chất chỉ có liên kết cộng hoá trị không cực không dẫn điện ở mọi trạng thái.

IV. ĐẶC TRƯNG CƠ BẢN CỦA LIÊN KẾT HÓA HỌC

1. Năng lượng liên kết

• *Năng lượng liên kết:* Là năng lượng cần tiêu tốn để phá vỡ liên kết chuyển hai nguyên tử đó sang trạng thái cô lập xa vô hạn. Kí hiệu D hoặc E hoặc ΔH.

Đơn vị: Đơn vị của năng lượng liên kết có thể tính theo eV/phân tử hay $KJ.mol^{-1}$ hay $Kcal.mol^{-1}$.

$$1\ eV = 4,336.10^{-8}\ Kcal.mol^{-1};\ 1\ Kcal = 4,184\ KJ$$

Năng lượng liên kết đặc trưng cho độ bền của liên kết, năng lượng liên kết càng lớn thì liên kết càng bền.

• *Năng lượng phân tử:* Là năng lượng cần thiết để phá vỡ 1 liên kết hoá học, tách phân tử thành các nguyên tố. Thí dụ:



$$HCl \rightarrow H + Cl\ E_{lk} = 431\ KJ.mol^{-1};\ E_{pl} = -\ 431\ KJ.mol^{-1}$$

• *Quá trình phát nhiệt và thu nhiệt:*

Quá trình tạo thành liên kết từ các nguyên tử là quá trình phát nhiệt

Quá trình phá vỡ liên kết trong phân tử là quá trình thu nhiệt

2. Bậc của liên kết

Là số mối liên kết được hình thành giữa hai nguyên tử (liên kết đơn, liên kết đôi, liên kết ba)

Bậc 1 chỉ một liên kết giữa hai nguyên tử như Cl - Cl, H - H, Br - Br,...

Bậc 2 chỉ hai liên kết giữa hai nguyên tử như O = O, $CH_2=CH_2$,...

Bậc 3 chỉ ba liên kết giữa hai nguyên tử như N ≡ N, CH≡CH,...

Bậc 4 chỉ bốn liên kết giữa hai nguyên tử như O = C = O,...

3. Độ dài liên kết

Khoảng cách giữa hai hạt nhân của 2 nguyên tử liên kết trực tiếp với nhau gọi là độ dài liên kết. Đơn vị A^0 ($1A^0 = 10^{-8}$ cm).

Giữa 2 phân tử xác định thì độ dài liên kết giảm khi bậc liên kết cũng như năng lượng liên kết tăng.

4. Góc liên kết (hay góc hoá trị)

Là góc tạo bởi 2 nửa đường thẳng xuất phát từ hạt nhân của 1 nguyên tử và đi qua hai hạt nhân của hai nguyên tử khác liên kết trực tiếp với nguyên tử đó.

V. HÓA TRỊ CỦA CÁC NGUYÊN TỐ

1. Định nghĩa

Là một đại lượng đặc trưng cho khả năng liên kết của các nguyên tử với nhau.

2. Electron hoá trị

Là những electron ở lớp vỏ ngoài cùng, có khả năng tham gia sự tạo thành liên kết hoá học.

3. Hoá trị trong hợp chất ion

Khái niệm về điện hóa trị: Hoá trị của một nguyên tố trong hợp chất ion gọi là điện hoá trị và bằng điện tích của ion đó.

Cách xác định điện hóa trị: Trị số điện hoá của một nguyên tố bằng đúng số electron mà nguyên tử của một nguyên tố nhường hoặc thu để tạo thành ion. Thí dụ: Trong phân tử NaCl, natri có điện hóa trị 1+, clo có điện hóa trị 1 - .

4. Hoá trị trong hợp chất cộng hóa trị

Khái niệm về cộng hóa trị: Hoá trị của một nguyên tố trong hợp chất cộng hoá trị gọi là cộng hoá trị và bằng số liên kết mà nguyên tử của nguyên tố đó tạo ra được với các nguyên tử khác trong phân tử.

Cách xác định cộng hóa trị: Cộng hoá trị của một nguyên tố bằng số liên kết mà nguyên tử của nguyên tố đó tạo ra được với nguyên tử của nguyên tố khác trong phân tử. Thí dụ: Trong phân tử H_2O, H – O – H, nguyên tố H có cộng hóa trị 1, nguyên tố oxi có cộng hóa trị 2.

VI. THUYẾT LIÊN KẾT HÓA TRỊ VÀ THUYẾT LAI HÓA, SỰ HÌNH THÀNH LIÊN KẾT ĐÔI VÀ LIÊN KẾT BA

1. Thuyết liên kết hoá trị (gọi tắt là thuyết VB)

Một trong những luận điểm cơ bản của thuyết này là: Mỗi liên kết hoá học giữa hai nguyên tử được đảm bảo bởi một đôi electron có spin đối song do hai

nguyên tử đó góp chung. Dựa vào quan điểm này, Hailơ-Lơnđơn đã giải thích được một cách định lượng liên kết hoá học trong phân tử hiđro H_2.

Tuy nhiên, khi mở rộng việc áp dụng kết quả đó để giải thích liên kết hoá học trong các hệ khác thì kết quả không phù hợp. Chẳng hạn phân tử H_2O. Thực nghiệm đo được góc liên kết HOH bằng $104,5^0$. Nếu giả thiết rằng trong H_2O, nguyên tử oxi đưa ra 2 obitan p xen phủ với 2 obitan 1s của 2 nguyên tử hiđro thì góc liên kết đó phải là 90^0C. Rõ ràng sự giải thích đó không phù hợp với thực nghiệm. Nguyên nhân có thể là ở chỗ: kết quả thu được với H_2 là kết quả của một trường hợp đơn giản nhất, vì H có cấu hình electron $1s^1$. Trong H_2 có sự xen phủ $2AO_{1s}$ tạo liên kết. Trường hợp H_2O thì O có AO_{2p} khác xa về nhiều mặt với AO_{1s}.

Để áp dụng được thuyết VB cho các hệ khác H_2, có các luận điểm hay thuyết được bổ sung vào thuyết VB. Thuyết lai hoá là một trong số các thuyết đó.

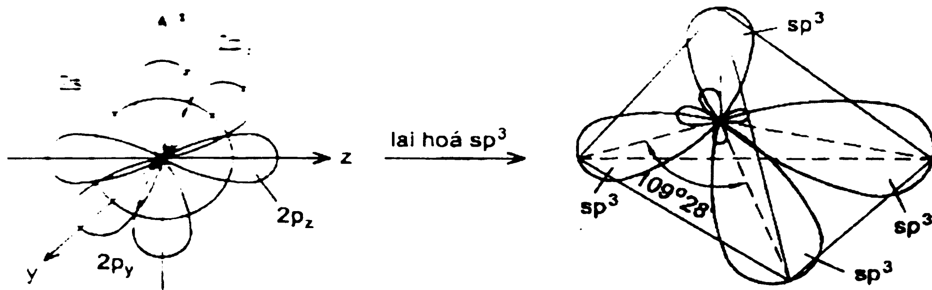
2. Thuyết lai hoá

a) Nội dung

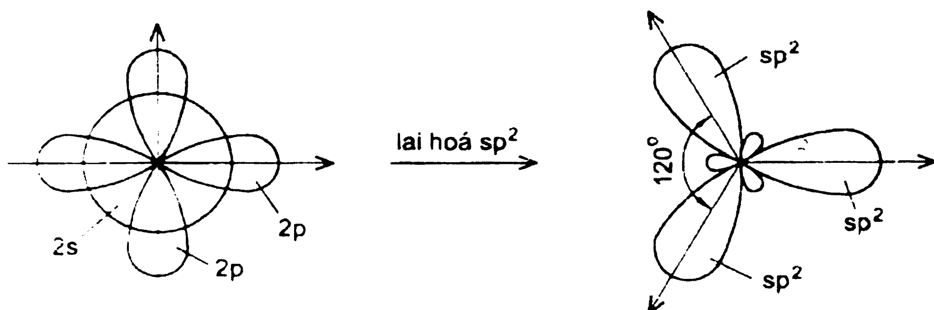
Thuyết lai hoá cho rằng các obitan nguyên tử khác nhau của một nguyên tử gần nhau về năng lượngvà phù hợp nhau về đối xứng có thể tổ hợp tuyến tính với nhau để tạo ra các obitan nguyên tử mới tương đương nhau. Các obitan nguyên tử mới này được gọi là các obitan nguyên tử lai hoá. Số AO lai hoá bằng tổng số AO tham gia tổ hợp.

b) Các kiểu lai hoá thường gặp

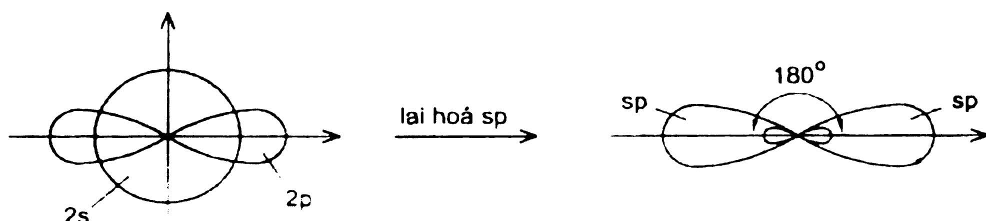
• ***Lai hóa sp^3 (lai hóa tứ diện):*** Một AO_S và $3AO_P$ tổ hợp với nhau tạo thành 4AO lai hóa sp^3 hướng tới 4 đỉnh của một tứ diện đều. Góc lai hoá là $109^028'$.



• ***Lai hóa sp^2 (lai hóa tam giác):*** Một AO_S và $2AO_P$ tổ hợp với nhau tạo thành 3AO lai hóa sp^2 có trục nằm trên mặt phẳng hình thành những góc 120^0.



• ***Lai hóa sp (lai hóa thẳng):*** Một AO_S và một AO_P tổ hợp với nhau tạo thành 2AO lai hóa sp có trục nằm trên đường thẳng.



• ***Lai hoá sp^3d (lai hoá lưỡng tháp tam giác):*** $1AO_S$, $3AO_p$ và $1AO_d$ tổ hợp tạo ra 5AO lai hoá sp^3d. Sự phân bố không gian của AO lai hoá này có dạng *lưỡng tháp tam giác.*

• ***Lai hoá sp^3d^2 (lai hoá bát diện):*** $1AO_S$, $3AO_p$ và $2AO_d$ tổ hợp tạo ra 6AO lai hoá sp^3d^2. Các AO này phân bố theo hình *bát diện đều.*

c) Đặc điểm của các AO lai hoá

Số lượng AO lai hoá thu được bằng tổng số các AO nguyên tử tham gia lai hoá.

Năng lượng các AO nguyên tử lai hoá có cùng mức năng lượng (suy biến)

Mỗi AO lai hoá gồm hai phần: 1 phần phình ra, 1 phần thu hẹp, 2 phần này cách nhau một khoảng trống ở nhân nguyên tử hay tâm hệ toạ độ (khoảng trống tạo thành mặt nút).

Mỗi AO lai hoá đều được phân bố trên một trục (trục này có thể trùng với trục toạ độ). Vậy AO lai hoá đối xứng trục nên chỉ tạo liên kết δ bền (liên kết được hình thành dọc theo trục).

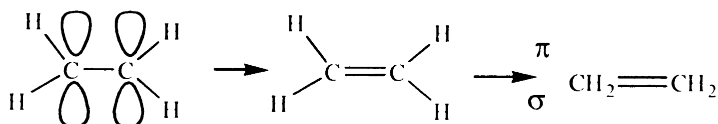
3. Sự hình thành liên kết đơn, liên kết đôi và liên kết ba

a) Liên kết đơn

Là liên kết σ, được tạo thành do sự xen phủ trục và thường bền vững. Thí dụ: H–H, H–Cl, Cl–Cl, ...

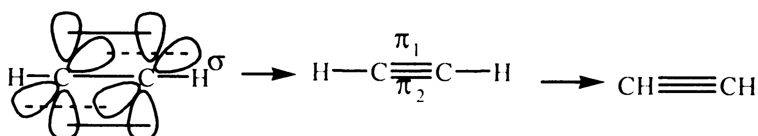
b) Liên kết đôi

Gồm một liên kết σ và một liên kết π. Thí dụ:



c) Liên kết ba

Gồm một liên kết σ và hai liên kết π. Thí dụ:



VII. MÔ HÌNH VSEPR (thuyết sức đẩy giữa các cặp e hoá trị)

- *Nguyên lý:* Mọi cặp electron liên kết và không liên kết (đôi electron tự do) của lớp ngoài đều cư trú thống kê ở cùng một khoảng cách đến hạt nhân, trên bề mặt quả cầu mà hạt nhân nằm ở tâm. Các electron tương ứng sẽ ở vị trí xa nhau nhất để lực đẩy của chúng giảm đến cực tiểu.

- *Công thức VSEPR:* Xét phân tử AX_mE_n trong đó m nguyên tử X liên kết với nguyên tử trung tâm A bằng những liên kết σ và n cặp e không liên kết hay cặp e tự do E. Khi đó tổng (m + n) xác định dạng hình học của phân tử:

+) n + m = 2 ⇒ phân tử thẳng

+) n + m = 3 ⇒ phân tử tam giác phẳng

+) n + m = 4 ⇒ phân tử tứ diện

+) n + m = 5 ⇒ phân tử tháp đôi đáy tam giác

+) n + m = 6 ⇒ phân tử tháp đôi dáy vuông (bát diện)

+) n + m = 7 ⇒ phân tử tháp đôi đáy ngũ giác

- *Tiêu chí so sánh:*

+) Thứ tự lực đẩy giữa các cặp e như sau: KlK - KlK > KlK - lK > lK - lK

+) Một cặp e độc thân đẩy yếu hơn một đôi

- *Hệ quả cấu trúc:*

+) Góc liên kết: Sự có mặt của các cặp KlK ở nguyên tử trung tâm A của phân tử AX_m nói chung sẽ kéo theo một biến dạng của phân tử. Các cặp KlK chiếm thể tích phần lớn của một cặp lK do đó làm mở góc liên kết EAX và làm khép góc liên kết XAX.

+) Phân cực hoá phân tử: Phân tử là phân cực khi có trung tâm điện tích dương và âm không trùng với nguyên tử trung tâm A, đó là trường hợp khi A mang các phối tử X và X' khác nhau, hoặc mang các cặp KlK (trừ trường hợp các cấu hình AX_2E_3 và AX_4E_2).

- Dạng hình học của phân tử AX_mE_n

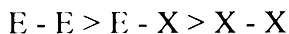
m + n	Đa diện phối trí X_mE_n	Dạng AX_mE_n	Dạng phân tử AX_m	Sơ đồ đa diện	Phân tử liên kết đơn	Phân tử liên kết bội
2	Đoạn thẳng	AX_2E_0	Thẳng (A lai hoá sp)	X—A—X	BeH_2, $BeCl_2$, CdX_2, HgX_2, AgI_2^-, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[CuCl_2]^-$, ...	CO_2, N_2, C_2H_2, N_3^-, HCN, ...
3	Tam giác đều	AX_3E_0	Tam giác đều (A lai hoá sp^2)	X | A / \\ X X	BH_3, BX_3, AlX_3, GaX_3, InX_3, $B(CH_3)_2F$, $In(CH_3)_3$, ...	SO_3, CO_3^{2-}, NO_3^-, C_2H_4, ...

		AX_2E_1	Gấp khúc (A lai hoá sp^2)		SnX_2, PbX_2, ...	SO_2, NO_2, NOCl,...
4	Tư diện	AX_4E_0	Tứ diện (sp^3)		CX_4, BX_4^-, NH_4^+, Al_2Cl_6, BeX_2^{2-}, AlX_4^- ...	SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $POCl_3$, ...
		AX_3E_1	Tháp đáy tam giác (sp^3)		NH_3, OH_3^+, NX_3, PH_3, PX_3, AsX_3, SbX_3	$SOBr_2$, ClO_3^-, P_4O_6, As_4O_6, ...
		AX_2E_2	Gấp khúc (sp^3)		OF_2, NH_2^-, H_2O, SCl_2, $SeCl_2$	ClO_2^-
5	Tháp đôi ba phương	AX_5E_0	Tháp đôi ba phương (sp^3d)		PCl_5, AsF_5, PF_5, PF_3Cl_2, $AsCl_5$, $SbCl_5$, $NbCl_5$, $TaCl_5$, $Sb(CH_3)_3Cl_2$, ...	SOF_4, $Fe(CO)_5$, V_2O_5, ...
		AX_4E_1	Tứ diện không đều (sp^3d)		IF_4^+, $TeCl_4$, SF_4, SeF_4	IOF_3, XeF_2O_2, ...
		AX_3E_2	Dạng chữ T (sp^3d)		ClF_3, BrF_3, $ICl_2(C_6H_5)$, ...	
		AX_2E_3	Thẳng (sp^3d)		ICl_2^-, XeF_2, I_3^-	

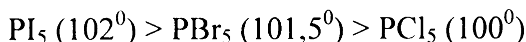
6	Bát diện	AX_6E_0	Bát diện (sp^3d^2)		SF_6, PCl_6^-, SbF_6^-, $Te(OH)_6$, $PbCl_6^{2-}$, SiF_6^{2-}, AlF_6^{3-}, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, CoF_6^{3-}, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, ...	IF_5O, $[IO_2(OH)_4]^-$, ...
		AX_5E_1	Tháp đáy vuông (sp^3d^2)		BrF_5, $SbCl_5$, IF_5, ClF_5, SbF_5^{2-}, ...	XeF_4O
		AX_4E_2	Vuông phẳng (sp^3d^2)		ICl_4^-, XeF_4, BrF_4^-, I_2Cl_6, ..	

Để giải thích đầy đủ, cặn kẽ góc hoá trị của các nguyên tử tạo liên kết và cấu trúc hình học của phân tử, năm 1954 Gillespie đã đề ra giả thuyết về sự đẩy của cặp electron hoá trị. Giả thuyết được tóm tắt trong mấy quy tắc sau:

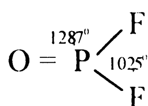
1) Cặp electron tự do đẩy cặp e lân cận mạnh hơn cặp electron liên kết

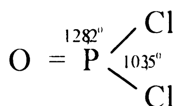

E - E > E - X > X - X

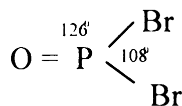
2) Sự gây bởi cặp electron liên kết sẽ giảm đi khi độ âm điện của nguyên tử được tăng lên.


PI_5 (102^0) > PBr_5 ($101,5^0$) > PCl_5 (100^0)

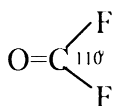
3) Liên kết bội không ảnh hưởng đến cấu trúc hình học của phân tử, song làm thay đổi độ dài và góc liên kết trong phân tử.

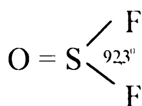


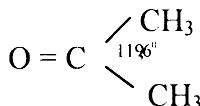


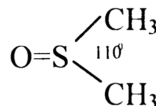


4) Sự đẩy giữa các cặp electron của mức đã lấp đầy lớn hơn lực đẩy của các cặp electron ở mức chưa lấp đầy

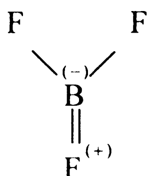


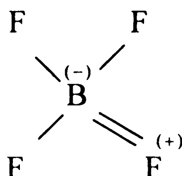
và


;


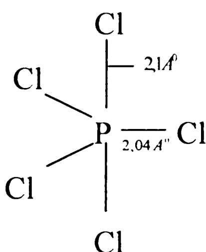
và


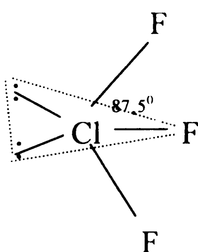
5) Nếu một nguyên tử ở lớp hoá trị được lấp đầy, trong đó có một hoặc một số cặp electron tự do liên kết với một số nguyên tử khác có lớp hoá trị chưa lấp đầy của nguyên tử thứ nhất có khuynh hướng chuyển dời electron về phía nguyên tử chưa lấp đầy để tạo liên kết bội.





6) Nếu các cặp electron ở lớp hoá trị mà lớp đó có chứa 5 hoặc 6 cặp electron, chúng không thể có số lân bang gần nhất như nhau thì cặp electron nào có số lân bang gần nhất lớn hơn sẽ được phân bố cách xa nhân hơn





VIII. SƠ LƯỢC VỀ THUYẾT OBITAN PHÂN TỬ (MO)

Phương pháp cặp electron liên kết giải thích đơn giản và dễ hiểu sự tạo thành liên kết trong nhiều phân tử. Tuy nhiên có nhiều sự kiện như sự tạo thành ion H_2^+, trong đó liên kết được tạo thành chỉ bằng 1 electron, như từ tính (phân tử hoặc ion chứa electron độc thân có tính chất thuận từ. Còn nếu tất cả các electron đều ghép cặp thì có tính chất nghịch từ) của phân tử B_2, O_2,... thì không giải thích được bằng phương pháp này. Một phương pháp khác ra đời giải quyết có hiệu quả hơn, đó là phương pháp obitan phân tử (MO).

1. Nội dung của thuyết MO

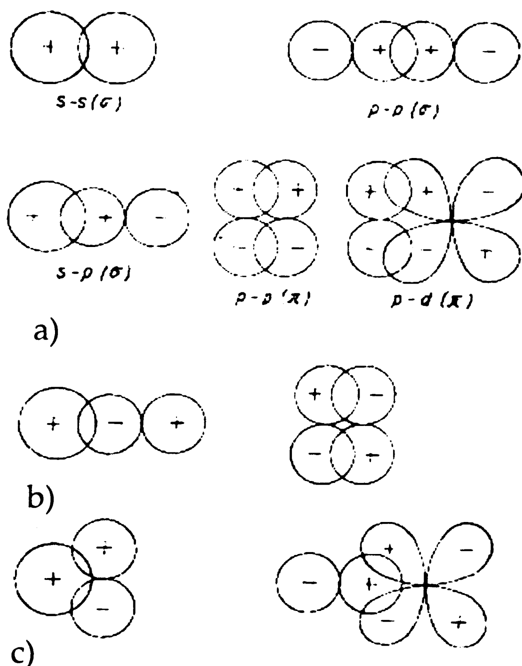
Tổng MO thu được bằng tổng số các AO tham gia tổ hợp, các AO được sắp xếp theo thứ tự mức năng lượng tăng dần thành 1 giản đồ. Mỗi AO gồm các loại MO năng lượng thấp được gọi là MO liên kết, các MO có năng lượng cao hơn được gọi là MO phản liên kết, các MO phản liên kết được kí hiệu bằng dấu * đặt phía bên phải kí hiệu MO.

2. Các AO được sử dụng trong việc thành lập các MO, thoả mãn các điều kiện sau:

- Các AO phải có cùng tính chất đối xứng.
- Các AO phải có năng lượng xấp xỉ nhau.
- Các AO phải xen phủ nhau rõ rệt.

Về mặt định tính để xét xem các AO có cùng tính chất đối xứng hay không, có thể dựa vào sự xen phủ dương, âm hặc bằng không của các AO:

- Sự xen phủ dương nếu miền xen phủ của hai AO đều cùng dấu (hình a)
- Sự xen phủ âm nếu miền xen phủ của hai AO khác dấu (hình b)
- Sự xen phủ bằng không khi các miền xen phủ dương và âm hoàn toàn bằng nhau (hình c)



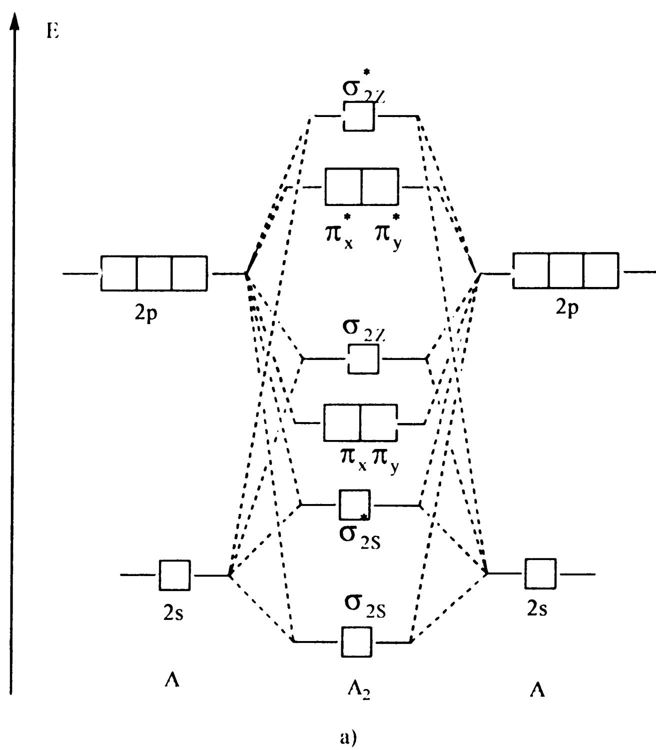
Chỉ sự xen phủ dương mới tạo ra được liên kết và trong trường hợp này các AO mới có cùng tính chất đối xứng, nghĩa là chúng mới tổ hợp được với nhau, nhưng việc tổ hợp có hiệu quả không còn phụ thuộc vào hai điều kiện nói trên.

3. Giản đồ năng lượng các MO và cấu hình electron

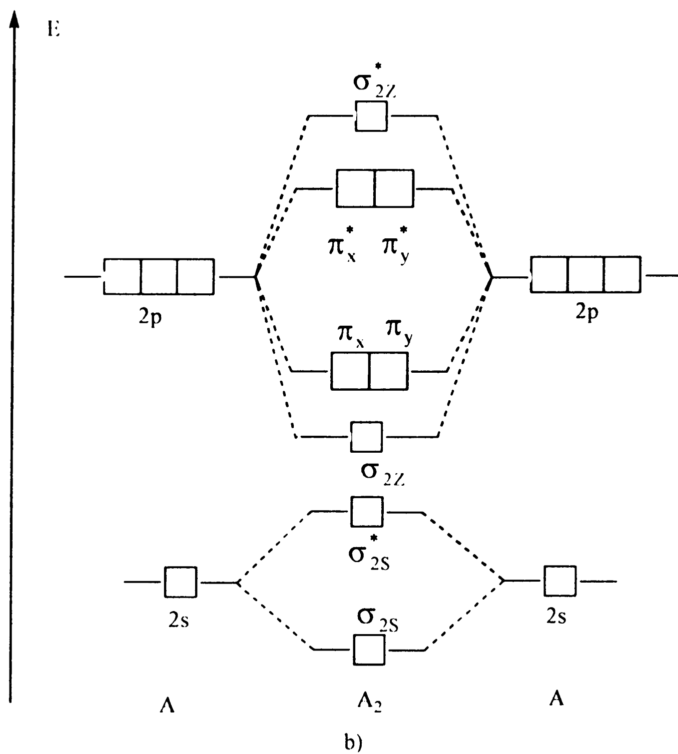
a) Phân tử hai nguyên tử đồng nhân (A_2) thuộc chu kì 2

Lớp electron hoá trị của các nguyên tố chu kì 2 gồm các AO 2s và 2p. Theo đối xứng trục các AO 2s và $2p_z$ tổ hợp với nhau tạo MO liên kết σ_s, σ_z và MO phản liên kết σ_s^*, σ_z^*, các AO $2p_z$ và $2p_y$ tổ hợp với nhau tạo ra MO liên kết π_x, π_y và MO phản liên kết π_x^*, π_y^*

- Trong chu kì 2 đi từ Li đến N sự chênh lệch giữa AO_{2s} và AO_{2p} tương đối nhỏ nên khi tổ hợp các AO có sự trộn lẫn AO_{2s} và AO_{2p}; có nghĩa là AO_{2p_z} có thể tham gia 1 phần vào AO_{2s} để tổ hợp thành $2\sigma_s$, làm cho AO này trở nên bền hơn, năng lượng thấp hơn. Đồng thời AO_{2s} cũng có thể tham gia một phần vào AO_{2p_z} để tổ hợp thành $2\sigma_z$, làm cho năng lượng của AO này bị nâng cao hơn MO π_x, π_y (giản đồ a). Từ O đến Ne thì năng lượng các obitan 2s và 2p khác nhau nhiều nên obitan phân tử $2\sigma_s$ và $2\sigma_s^*$ được hình thành chỉ nhờ sự tổ hợp của hai AO_{2s} và sự tổ hợp hai AO_{2p_z} dẫn đến sự thành thành hai obitan phân tử σ_z và σ_z^* (giản đồ b).



a)



b)

Giản đồ năng lượng các MO

- Số liên kết $N = \frac{\Sigma e_{lk} - \Sigma e_{plk}}{2}$

Li₂. Nguyên tử liti có một electron hoá trị 2s. Trong phân tử Li_2 hai electron hoá trị của hai nguyên tử chiếm cứ obitan σ_{2S}. Ở trạng thái cơ bản, Li_2 như vậy có cấu hình electron $(\sigma_{2S})^2$.

Phù hợp với lý thuyết, thực nghiệm cho thấy Li_2 không có electron độc thân. Với hai electron trên obitan liên kết, số liên kết ở đây là 1.

Be₂. Nguyên tử Be có hai electron hoá trị trên obitan 2s. Do đó cấu hình electron của Be_2 là $(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2$, ứng với số liên kết $N = \frac{2-2}{2} = 0$. Điều đó phù hợp với thực tế. Phân tử Be_2 không tồn tại.

B₂. Nguyên tử B có 3 electron hoá trị: $2s^22p^1 \Rightarrow$ Cấu hình electron của phân tử B_2 là $(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2(\pi^1_x = \pi^1_y)$, ứng với một liên kết $N = \frac{4-2}{2} = 1$. Phù hợp với lý thuyết, thực nghiệm cho thấy B_2 có hai electron chưa ghép đôi.

C₂. Mỗi nguyên tử cacbon có 4 electron hoá trị: $2s^22p^2 \Rightarrow$ Cấu hình electron của C_2 là $(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2(\pi^2_x = \pi^2_y)$, ứng với số liên kết $N = \frac{6-2}{2} = 2$.

N₂. Mỗi nguyên tử nitơ có 5 electron hoá trị: $2s^22p^3 \Rightarrow$ Cấu hình electron của N_2 là $(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2(\pi^2_x = \pi^2_y)(\sigma_{2Z})^2$, ứng với số liên kết $N = \frac{8-2}{2} = 3$ (một liên kết σ và hai liên kết π).

O₂. Mỗi nguyên tử oxi có 6 electron hoá trị: $2s^22p^4 \Rightarrow$ Cấu hình electron của O_2 là $(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2(\sigma_{2Z})^2(\pi^2_x = \pi^2_y)(\pi^{*1}_x = \pi^{*1}_y)$, ứng với số liên kết $N = \frac{8-4}{2} = 2$ (một liên kết σ và một liên kết π). Ứng với cấu hình electron trên, O_2 có hai electron độc thân với tổng số spin S = 1/2 + 1/2 = 1. Điều này giải thích được tính thuận từ của oxi. Sự giải thích tính thuận từ của oxi là một thành công của thuyết MO, vì với mô hình Lewis người ta không giải thích được tại sao O_2 lại có hai electron độc thân.

F₂. Mỗi nguyên tử flo có 7 electron hoá trị: $2s^22p^5 \Rightarrow$ Cấu hình electron của F_2 là $(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2(\sigma_{2Z})^2(\pi^2_x = \pi^2_y)(\pi^{*2}_x = \pi^{*2}_y)$, ứng với số liên kết $N = \frac{8-6}{2} = 1$ (một liên kết).

Ne₂. Mỗi nguyên tử Ne có 8 electron hoá trị: $2s^22p^6 \Rightarrow$ Cấu hình electron của Ne_2 là $(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2(\sigma_{2Z})^2(\pi^2_x = \pi^2_y)(\pi^{*2}_x = \pi^{*2}_y)(\sigma^*_{2Z})^2$, ứng với số liên kết $\frac{8-8}{2} = 0$. Trên thực tế, phân tử Ne_2 không tồn tại.

Một số phân tử A_2 khác:

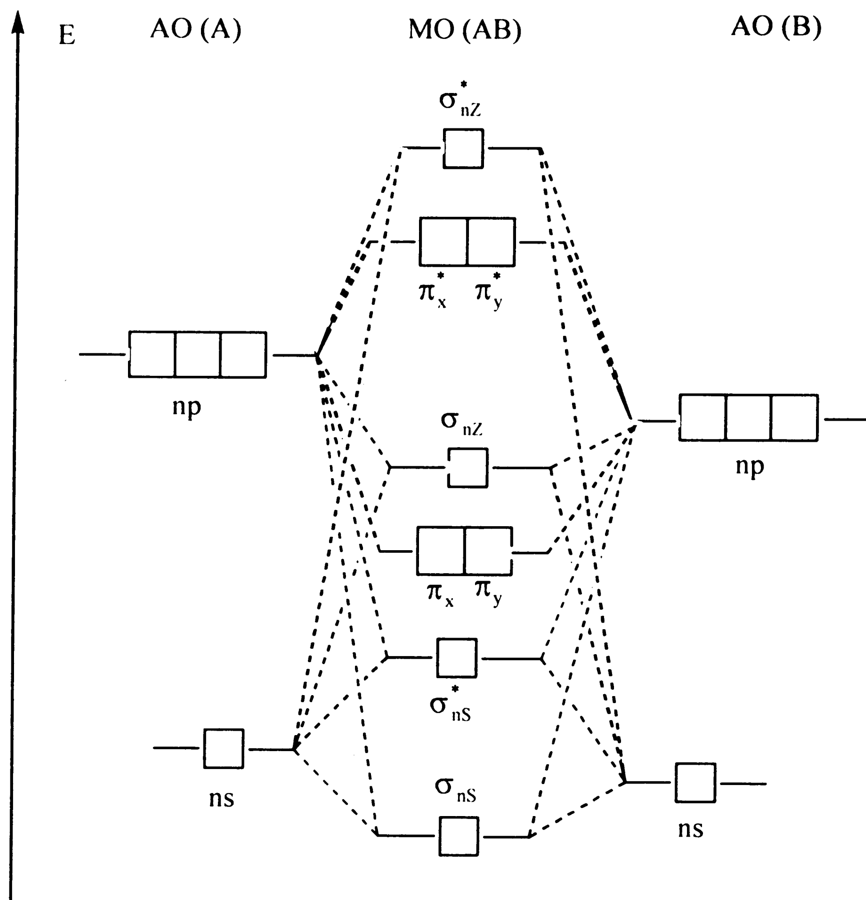
Na_2, K_2, Rb_2, Cs_2. Ở trạng thái cơ bản, các nguyên tử Na, K, Rb, Cs đều có một electron hoá trị: ns^1. Vì vậy, ở trạng thái cơ bản tất cả các phân tử trên đều có cấu hình electron: $(\sigma_{nS})^2$, ứng với một liên kết σ.

Cl_2, Br_2, I_2. Tương tự như F. Ở trạng thái cơ bản, các nguyên tử Cl, Br, I đều có bảy electron hoá trị: ns^2np^5. Vì vậy, giống như phân tử F_2, ở trạng thái cơ bản tất cả các phân tử trên đều có cấu hình electron:

$(\sigma_{nS})^2(\sigma^*_{nS})^2(\sigma_{2Z})^2(\pi_x^2 = \pi_y^2)(\pi_x^{*2} = \pi_y^{*2})$ ứng với một liên kết σ.

b) Phân tử hai nguyên tử khác nhân AB

Ta xét trường hợp A và B đều có những obitan hoá trị s và p và với giả thiết là B âm điện hơn A. Giản đồ các năng lượng MO được ghi trong hình dưới đây. Vì các obitan s và p của B bền vững hơn (do B có độ âm điện lớn hơn A) các obitan s và p của A nên chúng được đặt thấp hơn.



Giản đồ các mức năng lượng MO đối với phân tử AB

Các obitan liên kết và phản liên kết σ và π của AB cũng được thành lập giống như trường hợp phân tử A_2. Trên cơ sở của giản đồ năng lượng trên, dưới đây ta xét một số phân tử cụ thể loại AB.

BN. Hai nguyên tử B và N có 8 electron hoá trị. Ở trạng thái cơ bản, các điện tử này được phân bố trên các MO ứng với cấu hình: $(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2(\pi_{x,y})^3(\sigma_{2Z})^1$.

BO, CN, CO$^+$. Các phân tử trên đều có 9 electron hoá trị. Ở trạng thái cơ bản chúng đều có cấu hình electron: $(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2(\pi_{x,y})^4(\sigma_{2Z})^1$.

CO, NO$^+$, CN$^-$. Với 10 electron hoá trị, các phân tử trên có số electron giống phân tử N_2. Ở trạng thái cơ bản chúng đều có cấu hình electron: $(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2(\pi_{x,y})^3(\sigma_{2Z})^2$.

NO. Với 11 electron hoá trị, ở trạng thái cơ bản phân tử NO có cấu hình electron: $(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2(\pi_{x,y})^3(\sigma_{2Z})^2(\pi^*_{x,y})^1$.

Ví dụ 1: Cho các cặp phân tử sau: (N_2, N_2^+); (NO, NO^+)

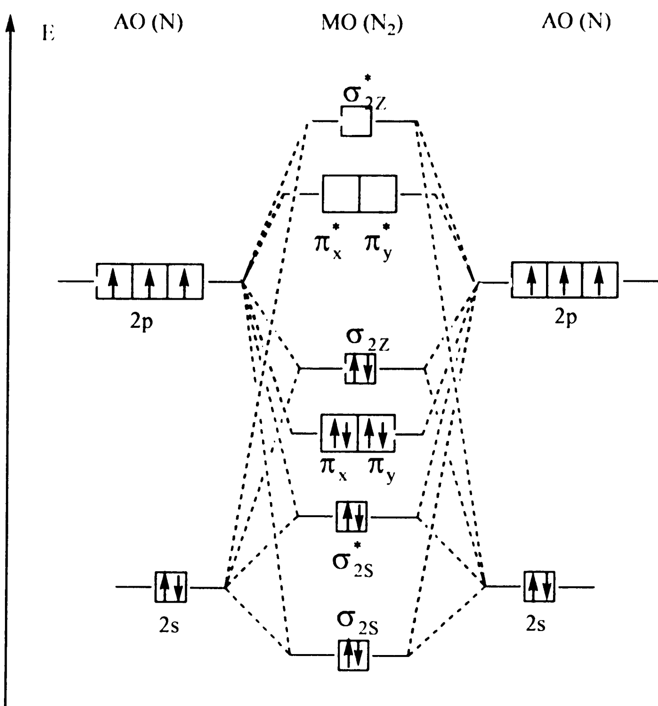
a) Áp dụng phương pháp MO, hãy lập giản đồ MO cho từng cặp và viết cấu hình electron của chúng.

b) So sánh độ bền liên kết trong từng cặp phân tử nêu trên thông qua các giá trị số liên kết đã tính được.

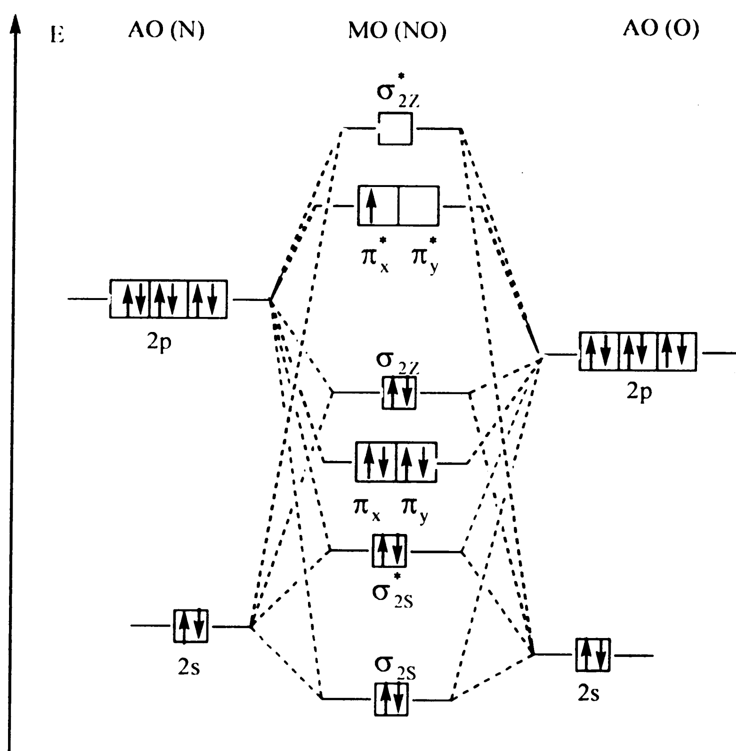
Giải

Cấu hình e: N(Z = 7): $1s^22s^22p^3$; O(Z = 8): $1s^22s^22p^4$

Giản đồ MO:



Giản đồ các mức năng lượng MO đối với phân tử N_2



Giản đồ các mức năng lượng MO đối với phân tử NO

Từ giản đồ vừa xây dựng được cho 2 phân tử N_2 và NO ta có thể viết được cấu hình e cho các cặp phân tử như sau:

Cặp (N_2, N_2^+): N_2: $(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2\pi_x^{\,2} = \pi_y^{\,2}(\sigma_{2Z})^2$ với $N = \dfrac{8-2}{2} = 3$

N_2^+: $(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2\pi_x^{\,2} = \pi_y^{\,2}(\sigma_{2Z})^1$ với $N = \dfrac{7-2}{2} = 2,5$

Cặp (NO và NO^+): NO: $(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2\pi_x^{\,2} = \pi_y^{\,2}(\sigma_{2Z})^2(\pi^*_x)^1$ với $N = \dfrac{8-3}{2} = 2,5$

NO^+: $(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2\pi_x^{\,2} = \pi_y^{\,2}(\sigma_{2Z})^2$ với $N = \dfrac{8-2}{2} = 3$

b) Căn cứ vào số liên kết thu được ở câu a) ta có thể so sánh độ bền liên kết theo nguyên tắc số liên kết N càng lớn thì độ dài liên kết càng ngắn, nghĩa là độ bền càng lớn. Theo kết quả tính ta xét cho các cặp sau:

- Cặp (N_2 và N_2^+): thì liên kết trong phân tử N_2 bền hơn liên kết trong N_2^+ và $N_{N_2} > N_{N_2^+}$

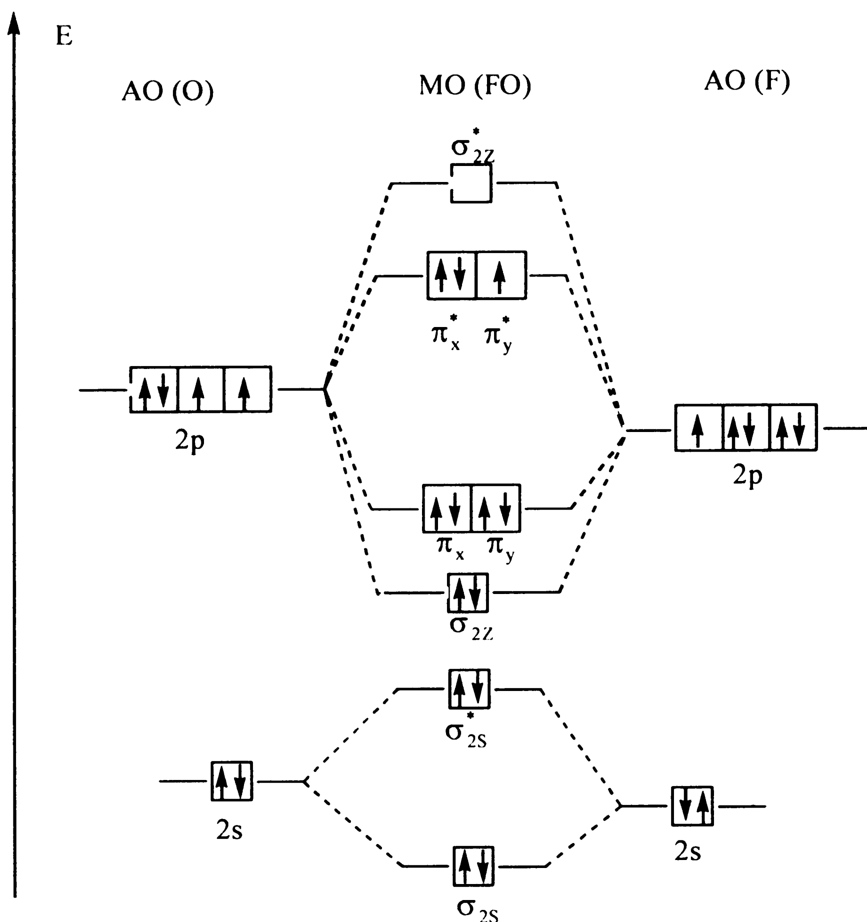
- Cặp (NO và NO^+): thì liên kết trong phân tử NO^+ bền hơn trong NO vì $N_{NO^+} > N_{NO}$

Ví dụ 2: a) Xuất phát từ cấu hình e của F và O, hãy lập giản đồ MO cho phân tử FO.

b) Từ giản đồ đã lập được ở câu a) hãy viết cấu hình e của FO^- và FO^+, chỉ rõ từ tính của từng phân tử và so sánh khoảng cách giữa các nguyên tử của những hợp chất trên.

Giải

a) Cấu hình e: $O(Z = 8)$: $1s^22s^22p^4$; $F(Z = 9)$: $1s^22s^22p^5$



Giản đồ các mức năng lượng MO đối với phân tử FO

b) Từ giản đồ đã viết được ở câu a) ta có thể viết được cấu hình e như sau:

FO: $(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2(\sigma_{2Z})^2\pi_x{}^2 = \pi_y{}^2\pi_x{}^{*2} = \pi_y{}^{*1}$ với $N = \dfrac{6-3}{2} = 1{,}5$. Thuận từ

FO^-: $(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2(\sigma_{2Z})^2\pi_x{}^2 = \pi_y{}^2\pi_x{}^{*2} = \pi_y{}^{*2}$ với $N = \dfrac{6-4}{2} = 1{,}0$. Nghịch từ

FO^+: $(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2(\sigma_{2Z})^2\pi_x{}^2 = \pi_y{}^2\pi_x{}^{*1} = \pi_y{}^{*1}$ với $N = \dfrac{6-2}{2} = 2{,}0$. Nghịch từ

Dựa vào kết quả tính N ta suy ra độ bền liên kết giảm theo thứ tự tăng dần độ dài liên kết như sau:

$$l_{FO^-} > l_{FO} > l_{FO^+}$$

IX. TƯƠNG TÁC GIỮA CÁC PHÂN TỬ

1. Phân tử phân cực và không phân cực.

a) Phân tử không phân cực

Là phân tử trong đó các điện tích dương và điện tích âm của hạt nhân được phân bố hoàn toàn đối xứng nhau để cho trọng tâm điện tích dương và trọng tâm điện tích âm hoàn toàn trùng nhau. Thí dụ: Phân tử H_2, N_2, CO_2, CH_4, ...

b) Phân tử phân cực

Là phân tử mà trọng tâm các điện tích dương và âm không trùng nhau. Ta có thể nhận biết được trường hợp này khi phân tử có cấu tạo không đối xứng. Thí dụ: NH_3, HF, H_2O, H_2S, ...

2. Momen lưỡng cực của phân tử (μ)

Phân tử phân cực có μ được tính bằng công thức: **μ = ql**

q - giá trị của trọng tâm điện tích dương (hoặc âm) (C)

l - độ dài độ dài lưỡng cực (m)

μ - momen lưỡng cực (Cm)

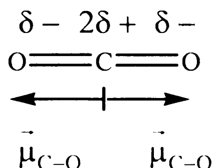
Đơn vị của momen lưỡng cực thường được dùng hơn là Debye (D)

$$1D = \frac{10^{-29}}{3} C.m = 3,33.10^{-30} C.m$$

Momen lưỡng cực của phân tử càng lớn thì độ phân cực của nó càng mạnh.

Theo công thức trên thì phân tử không phân cực có μ = 0 (vì l = 0).

Momen lưỡng cực có thể xác định bằng phương pháp thực nghiệm hoặc tính toán được khi biết momen lưỡng cực của liên kết. Momen lưỡng cực là một đại lượng có hướng, nghĩa là coi momen lưỡng cực của mỗi liên kết là một vectơ. Nếu hai véc tơ có giá trị bằng nhau nhưng ngược chiều nhau thì chúng triệt tiêu nhau. Người ta quy ước chiều của véc tơ lưỡng cực hướng từ dương sang âm. Thí dụ: Phân tử CO_2 có cấu trúc thẳng:



Momen lưỡng cực μ_{C-O} của liên kết C-O hướng từ C sang O, hai μ_{C-O} này bằng nhau và ngược chiều nhau nên momen lưỡng cực tổng cộng của phân tử bằng không.

Ví dụ 1: Biết rằng monoclobenzen có momen lưỡng cực μ_1 = 1,53D. Hãy tính momen lưỡng cực μ_o, μ_m, μ_p của ortho-, meta- , para- điclobenzen. Một trong ba đồng phân này có μ = 1,53D. Hỏi đó là dạng nào của điclobenzen ?

Giải

Clo có độ âm điện lớn: μ_1 hướng từ trong ra ngoài

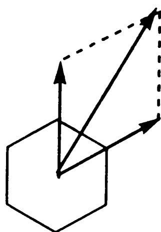
(cộng vectơ sử dụng hệ thức: $a^2 = b^2 + c^2 - 2bc.\cos A$)

$$\mu_O = \sqrt{2\mu_1^2 + 2\mu_2^2\cos 60^0} = \mu\sqrt{3}$$

$$\mu_m = \sqrt{2\mu_1^2 + 2\mu_2^2\cos 120^0} = \mu_1.$$

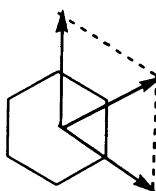
$$\mu_P = \mu_1 - \mu_1 = 0$$

Dẫn xuất meta – điclobenzen có $\mu = 1{,}53D$



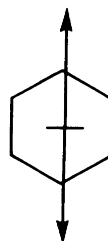
ortho

$\mu = \mu\sqrt{3}$



meta

$\mu = \mu_1$



para

$\mu = 0$

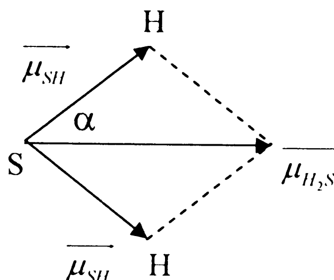
Ví dụ 2: Bằng thực nghiệm người ta đã xác định được giá trị momen lưỡng cực của phân tử H_2S là 1,09D và của liên kết S – H là $2{,}61.10^{-30}$ C.m. Hãy xác định:

a) Góc liên kết $\widehat{HSH}$

b) Độ ion của liên kết S – H , biết rằng độ dài liên kết S – H là 1,33 Å. Cho 1 D = 3,33. 10^{-30}C.m. Giả sử μ của cặp electron không chia của S là không đáng kể.

Giải

a) Phân tử H_2S có cấu trúc góc nên:



$$\overrightarrow{\mu_{H_2S}}^2 = \overrightarrow{\mu_{SH}}^2 + \overrightarrow{\mu_{SH}}^2 + 2\overrightarrow{\mu_{SH}}.\overrightarrow{\mu_{SH}}\cos\alpha = 2\overrightarrow{\mu_{SH}}^2(1 + \cos\alpha)$$

$$= 4\overrightarrow{\mu_{SH}}^2.\cos^2\frac{\alpha}{2} \rightarrow \overrightarrow{\mu_{H_2S}} = 2\overrightarrow{\mu_{SH}}\cos\frac{\alpha}{2}.$$

Suy ra: $\cos\frac{\alpha}{2} = \frac{\overrightarrow{\mu_{H_2S}}}{2\mu_{SH}} = \frac{1,09.3,33.10^{-30}}{2,61.10^{-30}} = 1,39 \Rightarrow \alpha = 92^0$.

b) Độ ion của liên kết S – H = $\frac{\overrightarrow{\mu_{l/n}}}{\mu_{l/l}} = \frac{2,61.10^{-30}}{1,33.10^{-30}.1,6.10^{-19}} . 100 = 12,3\%$

3. Lực Van der Waals

Đó là lực giữa các phân tử. Nó có bản chất tĩnh điện. Lực này càng lớn khi momen lưỡng cực của phân tử, kích thước và khối lượng của phân tử càng lớn. Lực Van der Waals bé so với liên kết cộng hoá trị và ion, nên nó có ảnh hưởng chủ yếu đến tính chất lí học của các chất. Thí dụ: theo dãy F_2 -Cl_2 - Br_2 - I_2 kích thước và khối lượng phân tử tăng, nên lực Van der Waals tăng, do đó nhiệt độ nóng chảy của các chất này tăng dần.

4. Liên kết hiđro

Nguyên tử H khi liên kết với một nguyên tử có độ âm điện lớn như F, O và N thì cặp electron dùng chung bị lệch về phía nguyên tử có độ âm điện lớn, nên H mang điện tích dương. H mang điện tích dương này hầu như chỉ còn trơ có hạt nhân nên dễ bị các nguyên tử khác cũng có độ âm độ điện âm lớn trong phân tử khác hay ngay trong phân tử đó hút bằng lực hút tĩnh điện tạo thành liên kết phụ gọi là liên kết hiđro. Thí dụ: $H^{+\delta}$ — $F^{-\delta}$ . . . $H^{+\delta}$ ... $F^{-\delta}$

- Năng lượng liên kết hiđro càng lớn khi độ âm điện âm của nguyên tử liên kết với nó càng lớn.

- Năng lượng liên kết hiđro nhỏ hơn so với năng lượng ion và cộng hoá trị nên liên kết hiđro ảnh hưởng chủ yếu đến tính chất lí học của các chất như làm tăng nhiệt độ nóng chảy và sôi, tăng khả năng hoà hoà tan lẫn giữa các chất. Thí dụ: theo dãy: H_2O-H_2S-H_2Se-H_2Te thì kích thước phân tử tăng, khối lượng phân tử tăng, lực Van der Waals tăng, nên đáng lẽ nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của chúng tăng theo chiều thừ phải qua trái, nhưng vì giữa các phân tử H_2O tồn tại liên kết hiđro nên nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của H_2O cao hơn H_2S.

B. PHƯƠNG PHÁP GIẢI NHANH CÁC DẠNG BÀI TẬP

DẠNG 1: VIẾT CÔNG THỨC ELECTRON VÀ CÔNG THỨC CẤU TẠO CỦA PHÂN TỬ

Phương pháp:

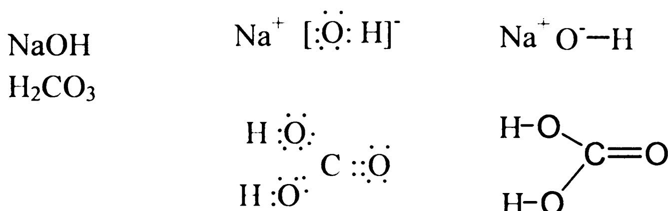
• Nếu là hợp chất có hai nguyên tố hãy tính hiệu số hiệu độ âm điện để xét xem hợp chất đó có liên kết ion hay liên kết cộng hóa trị. Hiệu độ âm điện $\Delta\chi > 1,7$ thì hợp chất có liên kết ion. Thí dụ: $MgCl_2$ $\Delta\chi = 1,8$ hợp chất này có liên kết ion, biểu diễn bằng công thức cấu tạo: $Mg^{2+}2Cl^-$

• Nếu liên kết cộng hóa trị biểu diễn đôi điện tử dùng chung bằng một gạch nối giữa hai nguyên tử (chú ý nếu nguyên tử nào mà sau khi dùng chung điện tử có

quá 8 e thì phải biểu diễn bằng liên kết cho - nhận, trừ một số trường hợp ngoại lệ như PCl_5, NO, CO, NO_2,...). Thí dụ: SO_2, SO_3, P_2O_5, Cl_2O_7 ,....

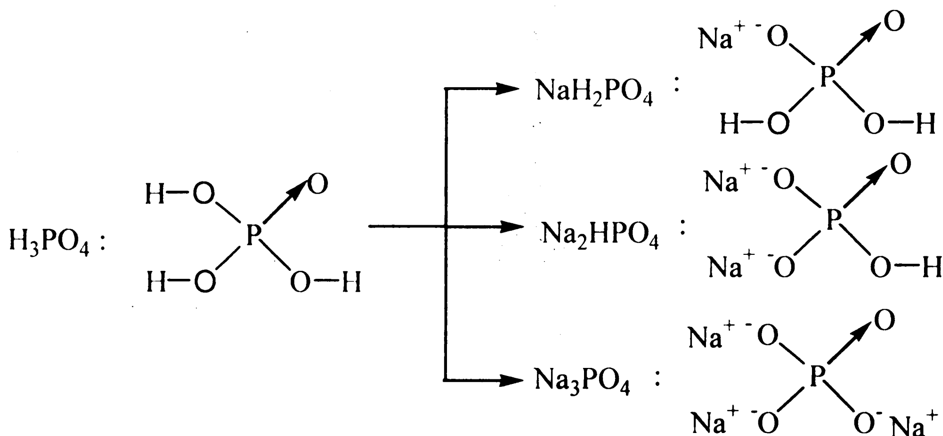
• Hợp chất hiđroxit: các hiđroxit dù là axit hay bazơ thì trong phân tử đều có nhóm OH, có bao nhiêu nguyên tử H thì có bấy nhiêu nhóm OH (trừ H_3PO_3). Trong bazơ OH đính vào nguyên tử kim loại còn trong axit OH đính vào phi kim.

Thí dụ:



Công thức electron *Công thức cấu tạo*

• Hợp chất muối: muối là hợp chất phân tử gồm cation kim loại (hoặc anion amoni NH_4^+) liên kết với anion gốc axit. Gốc axit là phần còn lại của phân tử axit sau khi đã loại bỏ 1 hay toàn bộ số nguyên tử H của phân tử axit. Vậy để viết công thức cấu tạo của muối trước hết hãy viết công thức cấu tạo của axit, rồi bỏ nguyên tử H thay thế bằng nguyên tử kim loại. Chú ý kim loại hóa trị 1 thay cho 1 nguyên tử H. Nếu kim loại hóa trị 2 hoặc 3 thì thay cho 2 hoặc 3 nguyên tử H. Thí dụ:



Ví dụ 1: a) Xác định A, B, X, Y biết: Hai nguyên tố A, B đứng kế tiếp nhau trong một chu kì của bảng tuần hoàn, có tổng số điện tích hạt nhân là 17 hạt. Hai nguyên tố X, Y ở hai chu kì liên tiếp nhau trong một nhóm A có tổng điện tích hạt nhân là + $2,24.10^{-18}$ Culong.

b) Mô tả sự hình thành liên kết giữa B và Y.

Giải

a)

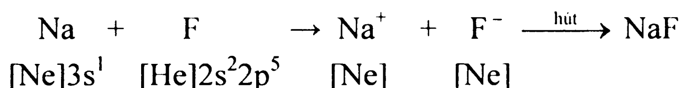
• Xác định A, B: $\begin{cases} Z_A + Z_B = 17 \\ Z_B - Z_A = 1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Z_A = 8(O) \\ Z_B = 9(F) \end{cases}$

• Xác định X, Y: $Z_X + Z_Y = \dfrac{2,24.10^{-18}}{1,6.10^{-19}} = 14 \Rightarrow \overline{Z} = \dfrac{14}{2} = 7$ (1)

$\Rightarrow Z_X < \overline{Z} < Z_Y \rightarrow$ X, Y thuộc chu kì nhỏ ⇒ cách nhau 8 ô ⇒ $Z_Y - Z_X = 8$ (2)

(1) (2) ⇒ $Z_X = 3$ (Li) và $Z_Y = 11$ (Na)

b) Mô tả sự hình thành liên kết giữa B (F) và Y (Na).



$$\underset{[Ne]3s^1}{Na} + \underset{[He]2s^22p^5}{F} \rightarrow \underset{[Ne]}{Na^+} + \underset{[Ne]}{F^-} \xrightarrow{\text{hút}} NaF$$

Liên kết giữa Na^+ và F^- là liên kết ion.

Ví dụ 2: Tổng số hạt mang điện trong phân tử X_2Y_3 bằng 152. Số hạt mang điện trong hạt nhân nguyên tử X nhiều hơn số hạt mang điện trong hạt nhân nguyên tử Y là 36.

a) Xác định hai nguyên tố X, Y và vị trí của chúng trong bảng tuần hoàn.

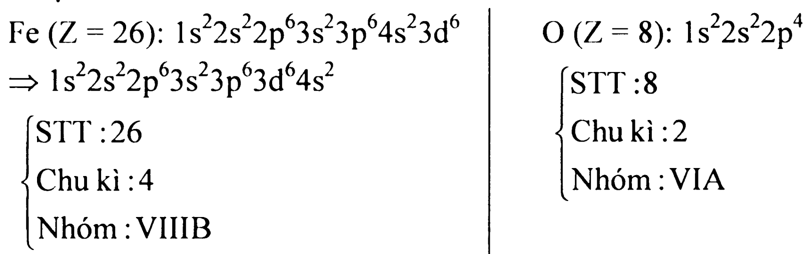
b) Viết cấu hình electron của các ion: X^{2+}, X^{3+}, Y^{2-}.

c) Viết công thức electron và công thức cấu tạo của phân tử X_2Y_3

Giải

a) Ta có hệ: $\begin{cases} 4Z_X + 6Z_Y = 152 \\ 2Z_X - 2Z_Y = 36 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Z_X = 26 \\ Z_Y = 8 \end{cases} \Rightarrow$ X là Fe và Y là O

• Vị trí:



Fe (Z = 26): $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^6$

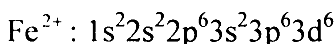
$\Rightarrow 1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$

$\begin{cases} \text{STT}: 26 \\ \text{Chu kì}: 4 \\ \text{Nhóm}: \text{VIIIB} \end{cases}$

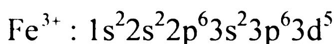
O (Z = 8): $1s^22s^22p^4$

$\begin{cases} \text{STT}: 8 \\ \text{Chu kì}: 2 \\ \text{Nhóm}: \text{VIA} \end{cases}$

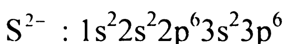
b) Cấu hình electron:



$Fe^{2+}: 1s^22s^22p^63s^23p^63d^6$

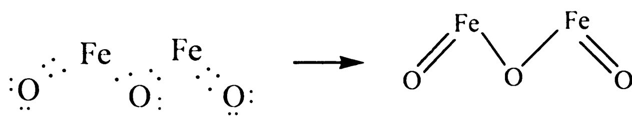


$Fe^{3+}: 1s^22s^22p^63s^23p^63d^5$



$S^{2-}: 1s^22s^22p^63s^23p^6$

c) Công thức electron và công thức cấu tạo của phân tử Fe_2O_3



Công thức electron *Công thức cấu tạo*

Ví dụ 3: Electron có mức năng lượng cao nhất của nguyên tử nguyên tố A được xếp vào phân lớp để có cấu hình là $4s^1$. Oxit cao nhất của nguyên tố B ứng với công thức B_2O_7, hợp chất khí với hiđro của nó có chứa 1,2345% H về khối lượng.

a) Xác định vị trí của A và B trong bảng tuần hoàn và cho biết tính chất hóa học cơ bản của chúng.

b) Giải thích sự hình thành liên kết giữa A và B.

Giải

a) • Cấu hình electron đầy đủ của A: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1 \rightarrow Z_A = \sum e = 19$

• Vị trí của A: $\begin{cases} \text{STT}: 19 \\ \text{Chu kì}: 4 \\ \text{Nhóm}: \text{IA} \end{cases}$

• Tính chất hóa học cơ bản của K:

- K là kim loại điển hình

- Hóa trị cao nhất với oxi là 1, công thức oxit cao nhất là K_2O và hiđroxit tương ứng là KOH

- K_2O là oxit bazơ và KOH là bazơ mạnh (bazơ kiềm)

• Công thức hợp chất khí với hiđro của B là BH. Ta có:

$$\%H = \frac{1}{M_B + 1}.100\% = 1,2345 \rightarrow M_B = 80 \rightarrow \text{B là Br}$$

• Cấu hình electron của Br (Z = 35): $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^5$

$\Rightarrow$ Vị trí của Br: $\begin{cases} \text{STT}: 35 \\ \text{Chu kì}: 4 \\ \text{Nhóm}: \text{VIIA} \end{cases}$

• Tính chất hóa học cơ bản của Br:

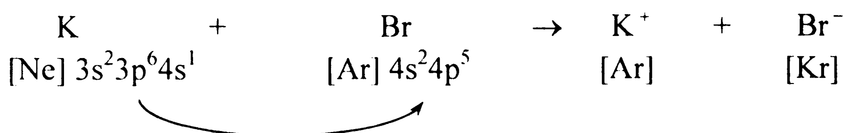
- Br là phi kim điển hình.

- Hóa trị cao nhất với oxi là 7, công thức oxit cao nhất là Br_2O_7 và hiđroxit tương ứng là $HBrO_4$ (hay $Br(OH)_7 \equiv HBrO_4.3H_2O$)

- Hóa trị với hiđro là 1, công thức hợp chất khí với hiđro là HBr

- Br_2O_7 là oxit axit và $HBrO_4$ là axit rất mạnh

b) Giải thích sự hình thành liên kết:



Các ion K^+ và Br^- được tạo thành có điện tích trái dấu, hút nhau tạo nên liên kết ion trong phân tử KBr.

Ví dụ 4: Hãy viết công thức electron và công thức cấu tạo của các phân tử sau đây: SO_3, PH_3, C_2H_2, HClO, SO_2Cl_2, PCl_5, NO_2, H_3PO_3, $POCl_3$, NH_3, N_2O_5

Giải

Phân tử	*Công thức electron*	*Công thức cấu tạo*
SO_3	:Ö ˣₓ S :: Ö ˣˣ :Ö:	O ← S (= O) → O
PH_3	H :P̈: H H	P̈ (– H, – H, – H)
C_2H_2	H: C::: C: H	H – C ≡ C – H
HClO	H :Ö: C̈l :	H—O—C̈l :
SO_2Cl_2	:C̈l. ˣÖ: S ˣ :C̈l· ˣÖ:	Cl – S (– Cl) (→ O) (→ O)
PCl_5	:C̈l: :C̈l: P :C̈l: :C̈l: :C̈l:	P (– Cl, – Cl, – Cl, – Cl, – Cl)
NO_2	:Ö :: Ṅ ˣÖ:	O = Ṅ → O

H_3PO_3	H :Ö: H :Ö: P ˣₓ Ö: H:	H—O H—O—P→O H
$POCl_3$	:C̈l: :C̈l: P ˣₓ Ö: :C̈l:	Cl Cl—P→O Cl
NH_3	N̈: H H H	N̈ H H H
N_2O_5	:Öˣₓ ˣₓÖ: :Ö: :N :Ö: N :: :Ö:	O═N—O—N═O O←N N→O

Ví dụ 5: Viết công thức cấu tạo và công thức electron của các phân tử sau:

a) Các oxit: K_2O, BaO, Cl_2O_7, CO_2, CO, Fe_3O_4, N_2O.

b) Các hiđroxit: NaOH, $Ba(OH)_2$, $Al(OH)_3$, H_2CO_3, H_2SO_3, H_3PO_4, HNO_3, HNO_2, $HClO_4$, $HClO_3$, $HClO_2$, HClO, H_2SO_4, $HMnO_4$.

c) Các muối: Na_2SO_4, KNO_3, $BaCl_2$, Na_2S, $Fe(NO_3)_3$, $AlCl_3$, $KHCO_3$, $NaHSO_3$, NH_4Cl, NaH_2PO_4, FeS_2, Al_4C_3, CaC_2, BaS.

d) Hợp chất với hiđro: HBr, H_2O_2, PH_3, H_2S, H_2O, $COCl_2$.

Giải

a)

Phân tử	*Công thức electron*	*Công thức cấu tạo*
K_2O	$K^+[:\ddot{O}:]^{2-}K^+$	$K^+O^{2-}K^+$
BaO	$Ba^{2+}[:O:]^{2-}$	$Ba^{2+}O^{2-}$

Cl_2O_7	:Ö: :Ö: x x x x :Ö x Cl :Ö: Cl x Ö: x x x x :Ö: :Ö:	O ← Cl — O — Cl → O, with O ← Cl (up), Cl → O (down) on each Cl
CO_2	Ö:: C ::Ö	O=C=O
CO	:C ::O: (x x)	:C≡O (⇐)
Fe_3O_4	Ö:: Fe :Ö: Fe :Ö: Fe ::Ö	O=Fe−O−Fe−O−Fe=O
N_2O	:N ⋮ N̈ x Ö:	N≡N→O

b)

Phân tử	*Công thức electron*	*Công thức cấu tạo*
NaOH	$Na^+[:\ddot{O}:H]^-$	$Na^+\ {}^-O-H$
$Ba(OH)_2$	$Ba^{2+}2[:\ddot{O}:H]^-$	$H-O^-Ba^{2+-}O-H$
$Al(OH)_3$	Al :Ö: H :Ö: H :Ö: H	Al(−O−H): Al−O−H, Al−O−H, Al−O−H
H_2SO_3	H :Ö: S̈ :Ö: H x x :Ö:	H−O−S̈−O−H ↓ O
H_2CO_3	H :Ö: C ::Ö H :Ö:	H−O \ C=O / H−O

H_2SO_3	H :Ö: / S ˣₓ Ö: / H :Ö:	H–O–S(:)(→O)–O–H
H_3PO_4	H :Ö: / H :Ö: P ˣₓ Ö: / H :Ö:	H–O, H–O, H–O — P → O
HNO_3	H :Ö: N :Ö: / ˣₓ Ö:	H–O–N(=O)→O
HNO_2	H :Ö: N : Ö	H–O–N(:)=O
$HClO_4$	:Ö: / ˣˣ / H :Ö: Cl ˣₓ Ö: / ˣˣ / :Ö:	H–O–Cl(→O)(→O)→O
$HClO_3$	H :Ö: C̈l ˣₓ Ö: / ˣˣ / :Ö:	H–O–C̈l(→O)→O
$HClO_2$	H :Ö: C̈l: / ˣˣ / :Ö:	H–O–C̈l:(→O)
$HClO$	H :Ö: C̈l:	H–O–C̈l:

H_2SO_4	H :O: ... S ... O: ; H :O: ... O:	H–O, H–O–S(→O)(→O)
$HMnO_4$	H :O: Mn :O: (:O: above and below Mn)	H–O–Mn(→O)(→O)(→O)

c)

Phân tử	*Công thức electron*	*Công thức cấu tạo*
Na_2SO_4	Na^+ $^-$[:O: ... S ... O: ; Na^+ $^-$[:O: ... O:	$Na^{+-}O$, $Na^{+-}O$–S(→O)(→O)
KNO_3	K^+ $^-$[:O: N :: O: ; O:	K^+O^-—N(=O)(→O)
$BaCl_2$	Ba^{2+} 2[:Cl:]$^-$	Ba^{2+} $2Cl^-$
$Fe(NO_3)_3$	Fe :O: N :: O, O: (×3)	Fe(–O–N(=O)(→O))$_3$
$AlCl_3$	:Cl: Al :Cl: ; :Cl:	Cl—Al—Cl, with Cl bonded to Al

$KHCO_3$	K^+ $^-$[:O: C::O: H:O:	K^+O^-—C=O, H—O—C
$NaHSO_3$	Na^+ $^-$[:O: S x O: H:O:	Na^+O^-—S(=O)—O—H
NH_4Cl	H:N:H (H, H) $^+$ Cl^-	H—N(—H)(—H)—H $^+$ Cl^-
NaH_2PO_4	Na^+ $^-$[:O: H:O: P::O H:O:	Na^+O^-—P(→O)(—O—H)—O—H
Al_4C_3	Al :::C: Al ::C:: Al :C::: Al	Al≡C—Al=C=Al—C≡Al
CaC_2	Ca : C ::: C	Ca(—C≡C—)
BaS	Ba :S:	Ba═S

e)

Phân tử	*Công thức electron*	*Công thức cấu tạo*
HBr	H :Br:	H—Br
H_2O_2	H :O : O: H	H—O—O—H

PH_3	H :P̤: H H	P with H, H, H (pyramidal)
H_2S	H :S̤: H	S with H, H (angular)
H_2O	H :O̤: H	O with H, H (angular)
$COCl_2$	:Ö:: C (:C̤l:)(:C̤l:)	O=C(Cl)Cl

DẠNG 2: XÁC ĐỊNH BẢN CHẤT LIÊN KẾT HÌNH THÀNH TRONG HỢP CHẤT

Phương pháp:

Dựa vào hiệu độ âm điện giữa hai nguyên tử tham gia liên kết để dự đoán một liên kết được hình thành thuộc loại liên kết ion, liên kết cộng hoá trị có cực hay liên kết cộng hoá trị không cực.

Hiệu độ âm điện	**Loại liên kết**
$0,0 \rightarrow <0,4$	Liên kết cộng hoá trị không cực
$0,4 \leqslant \rightarrow <1,7$	Liên kết cộng hoá trị có cực
$\geqslant 1,7$	Liên kết ion

Ví dụ 1: Nguyên tử của nguyên tố X có tổng số electron thuộc phân lớp p là 11. Điện tích hạt nhân nguyên tử của nguyên tố Y là $+14,4.10^{-19}$ Culong. Liên kết giữa X và Y thuộc loại liên kết nào ?

Giải

Theo đề ra, cấu hình electron của X:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \Rightarrow Z_X = 17$ (Cl)

$$Z_Y = \frac{14,4.10^{-19}}{1,6.10^{-19}} = 9 \text{ (F)}$$

Trong phân tử ClF, hiệu độ âm điện của F và Cl là 3,98 - 3,14 = 0,84, liên kết giữa Cl và F là liên kết cộng hoá trị có cực.

Ví dụ 2: Cho các hợp chất sau: K_2SO_4, $CaOCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Fe(HCO_3)_2$ trong các hợp chất trên, hợp chất nào

- có liên kết ion - cộng hóa tri ?
- liên kết ion - cộng hóa tri - phối trí (cho - nhận) ?

Giải

Có liên kết ion - cộng hóa tri	Liên kết ion - cộng hóa tri - phối trí (cho - nhận)
• $CaOCl_2$ Ca^{2+} $^-[:\ddot{O}:\ddot{C}l:]$, $^-[:\ddot{C}l:]$ ⟶ Ca^{2+} ^-O-Cl, Cl^-	• K_2SO_4 K^+ $^-[:\ddot{O}:$, K^+ $^-[:\ddot{O}:$, S, $\times\ddot{O}:$, $\times\ddot{O}:$ ⟶ K^+ ^-O, K^+ ^-O — S (→ O, → O)
• $Fe(HCO_3)_2$ H :Ö:, C ::Ö, :Ö:, Fe, :Ö: C ::Ö, H :Ö: ⟶ H−O−C=O, Fe−O, Fe−O, O−C=O, H−O	• $Ba(NO_3)_2$ Ba^{2+} $2\,^-[:\ddot{O}:N$:Ö:, Ö: ⟶ Ba^{2+} $2\,^-[O-N$ (=O, → O)

Ví dụ 3: a) Dựa vào độ âm điện hãy sắp xếp theo chiều giảm độ phân cực của liên kết giữa hai nguyên tử trong phân tử các chất sau:

CaO, MgO, AlN, N_2, $NaBr$, BCl_2, $AlCl_3$, CH_4, Al_2O_3,

$CuCl_2$, H_2O, Na_2S, FeS_2, H_2S, Fe_3O_4, KBr

Phân tử nào có liên kết ion? Liên kết cộng hóa trị có cực và không có cực ?

b) Hãy nêu bản chất liên kết trong các phân tử sau:

$AgCl$, HBr, NH_3, H_2O_2, NH_4NO_3, $BeCl_2$, $AlCl_3$, PCl_5, SF_6.

Giải

a)

Phân tử	Hiệu độ âm điện ($\Delta\chi$)	Loại liên kết
CaO	$\Delta\chi$ = 3,44 - 1 = 2,44	Ion
MgO	$\Delta\chi$ = 3,44 - 1,31= 2,13	Ion
AlN	$\Delta\chi$ = 3,04 - 1,61= 1,43	CHT có cực

Phân tử	Hiệu độ âm điện ($\Delta\chi$)	Loại liên kết
Al_2O_3	$\Delta\chi$ = 3,44 - 1,61= 1,83	Ion
H_2O	$\Delta\chi$ = 3,44 - 2,20= 1,24	CHT có cực
Na_2S	$\Delta\chi$ = 2,58 - 0,93 = 1,65	CHT có cực

N_2	$\Delta\chi = 0$	CHT không cực
NaBr	$\Delta\chi = 2,96 - 0,93 = 2,03$	Ion
BCl_2	$\Delta\chi = 3,16 - 2,04 = 1,12$	CHT có cực
$AlCl_3$	$\Delta\chi = 3,14 - 1,61 = 1,53$	CHT có cực
CH_4	$\Delta\chi = 2,55 - 2,20 = 0,35$	CHT không cực

FeS_2	$\Delta\chi = 2,58 - 1,83 = 0,75$	CHT có cực
H_2S	$\Delta\chi = 2,58 - 2,20 = 0,38$	CHT không cực
$CuCl_2$	$\Delta\chi = 3,16 - 1,90 = 1,26$	CHT có cực
Fe_3O_4	$\Delta\chi = 3,04 - 1,83 = 1,21$	CHT có cực
KBr	$\Delta\chi = 2,96 - 0,82 = 2,14$	Ion

Hiệu độ âm điện càng lớn thì liên kết trong phân tử càng phân cực ⇒ Dãy gồm các chất được sắp xếp theo chiều giảm dần độ phân cực như sau:

CaO, KBr, MgO, NaBr, Al_2O_3, Na_2S, $AlCl_3$, AlN, $CuCl_2$, H_2O, Fe_3O_4, BCl_2, FeS_2, H_2S, CH_4, N_2

Ví dụ 4: a) Một nguyên tố R và một nguyên tố X có cấu hình electron phân lớp ngoài cùng lần lượt là: $2s^1$ và $2p^5$. Xác định các nguyên tố R, X, công thức hợp chất giữa chúng và loại liên kết hình thành trong hợp chất thu được.

b) Dựa vào độ âm điện hãy nêu bản chất liên kết trong các anion:


HCO_3^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}.

c) Tìm cation M^+ có cấu hình electron phân lớp ngoài cùng là $2p^6$ và anion X^- có cấu hình electron phân lớp ngoài cùng là $3p^6$. Cho biết liên kết hóa học giữa hai ion trên thuộc loại liên kết gì.

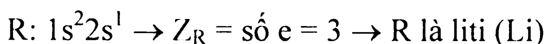
d) Cặp chất nào sau đây mỗi chất đều chứa cả 3 loại liên kết (ion, cộng hóa trị, cho - nhận)

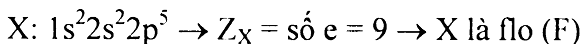
(1) NaCl, H_2O (2) NH_4Cl, Al_2O_3 (3) $KHSO_4$, KNO_3

(4) Na_2SO_4, $Ba(OH)_2$ (5) SO_2, SO_3.

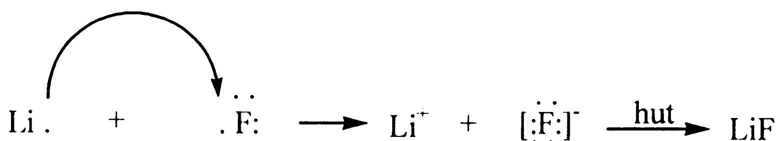
Giải

a) Cấu hình electron đầy đủ:


R: $1s^22s^1 \rightarrow Z_R$ = số e = 3 → R là liti (Li)


X: $1s^22s^22p^5 \rightarrow Z_X$ = số e = 9 → X là flo (F)

Liên kết giữa Li và F thuộc loại liên kết ion.



b)

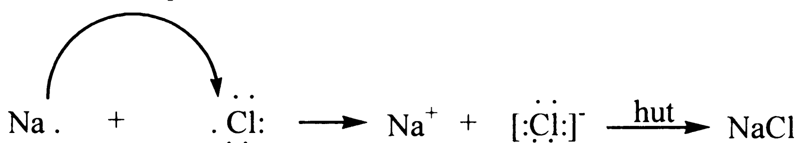
Anion	Công thức cấu tạo	Hiệu độ âm điện	Bản chất liên kết
HCO_3^-	$\left[\begin{matrix} H\ O & \\ & C{=}O \\ O & \end{matrix}\right]^-$	$\Delta\chi_{O-H} = 3,44 - 2,20 = 1,24$ $\Delta\chi_{C-O} = 3,44 - 2,55 = 0,89$	4 liên kết cộng hóa trị có cực: 1 liên kết O – H và 2 liên C=O
ClO_4^-	$\left[\begin{matrix} & O & \\ & Cl & O \\ O & & O \end{matrix}\right]^-$	$\Delta\chi_{Cl-O} = 3,44 - 3,16 = 0,28$	4 liên kết cộng hóa trị có cực Cl=O
SO_4^{2-}	$\left[\begin{matrix} & O & \\ & S & O \\ O & & O \end{matrix}\right]^{2-}$	$\Delta\chi_{S-O} = 3,44 - 2,58 = 0,86$	4 liên kết cộng hóa trị có cực S=O

c) Cấu hình electron đầy đủ:

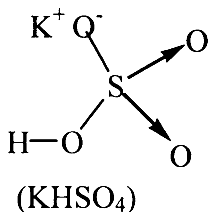
M^+: $1s^22s^22p^6 \rightarrow$ M: $1s^22s^22p^63s^1 \Rightarrow Z_M$ = số e = 11 $\Rightarrow$ M là natri (Na)

X^-: $1s^22s^22p^63s^23p^6 \Rightarrow$ X: $1s^22s^22p^63s^23p^5 \Rightarrow Z_X$ = số e = 17 $\Rightarrow$ X là clo (Cl)

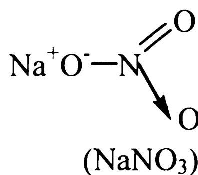
$\Rightarrow$ Liên kết giữa Na và Cl thuộc loại liên kết ion vì được hình thành bởi 1 kim loại điển hình và 1 phi kim điển hình



d) Cặp (3)



($KHSO_4$)



($NaNO_3$)

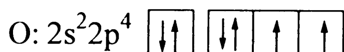
DẠNG 3: MÔ TẢ SỰ TẠO THÀNH LIÊN KẾT VÀ CẤU TRÚC HÌNH HỌC CỦA PHÂN TỬ

Ví dụ 1: Sử dụng phương pháp cặp electron hay phương pháp liên kết hoá trị (viết tắt là VB - Valence Bond) và mô hình VSERP hãy cho biết sự tạo thành liên kết, trạng thái lai hoá của nguyên tử trung tâm, dạng hình học của các phân tử sau:

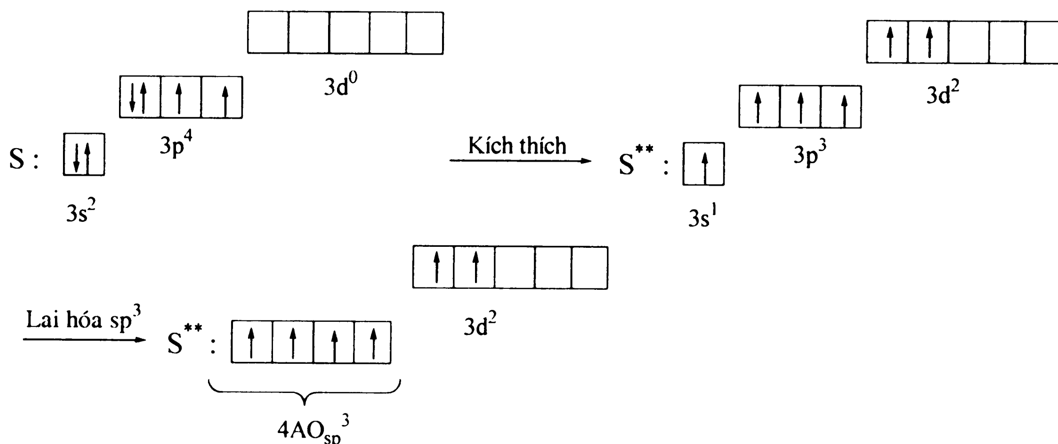
a) SO_2Cl_2 b) PF_3Cl_2

Giải

a) Xét phân tử SO_2Cl_2

O: $2s^2 2p^4$ 

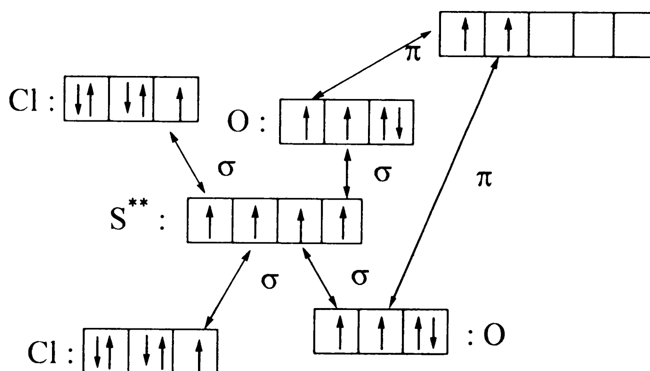
Cl: $3s^2 3p^5$ 

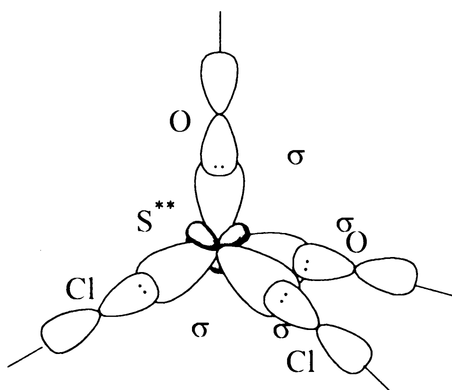


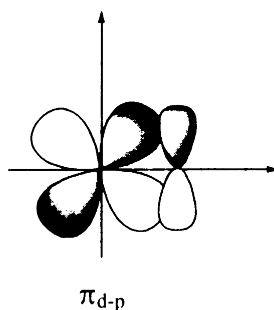
Ở trạng thái kích thích S lai hoá sp^3 với cấu trúc tứ diện, góc lai hoá $109^0 28'$. Khi hình thành phân tử, $4AO_{sp^3}$ chứa electron độc thân sẽ xen phủ với 2 AO_{2p} chứa electron độc thân của hai nguyên tử O và 2 AO_{3p} chứa electron độc thân của hai nguyên tử Cl tạo 4 liên kết σ. Ngoài ra, còn có sự xen phủ bên của 2 AO_{3d} chứa electron độc thân của S với $2AO_{2p}$ chứa electron độc thân của 2 nguyên tử O tạo hai liên kết π.

Do các electron trên liên kết S = O đẩy mạnh hơn trên liên kết S - Cl nên góc liên kết khác góc lai hoá ban đầu và phân tử có cấu trúc tứ diện lệch.

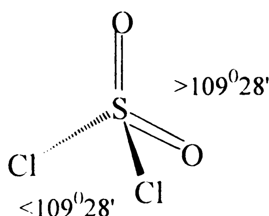
Sơ đồ cấu tạo phân tử:



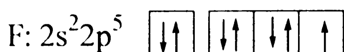


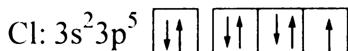


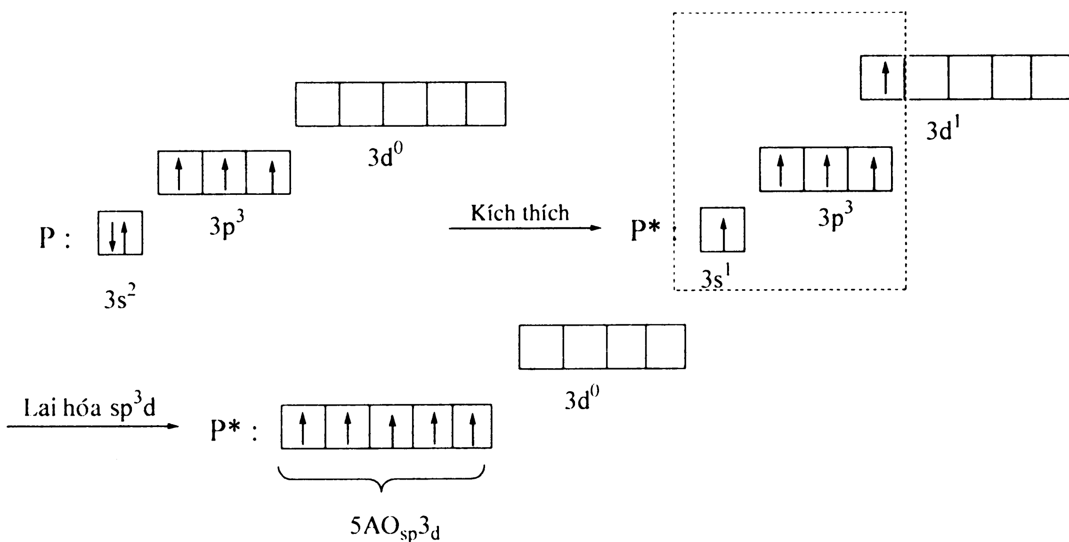
Cấu trúc phân tử:



b) Xét phân tử PF_3Cl_2

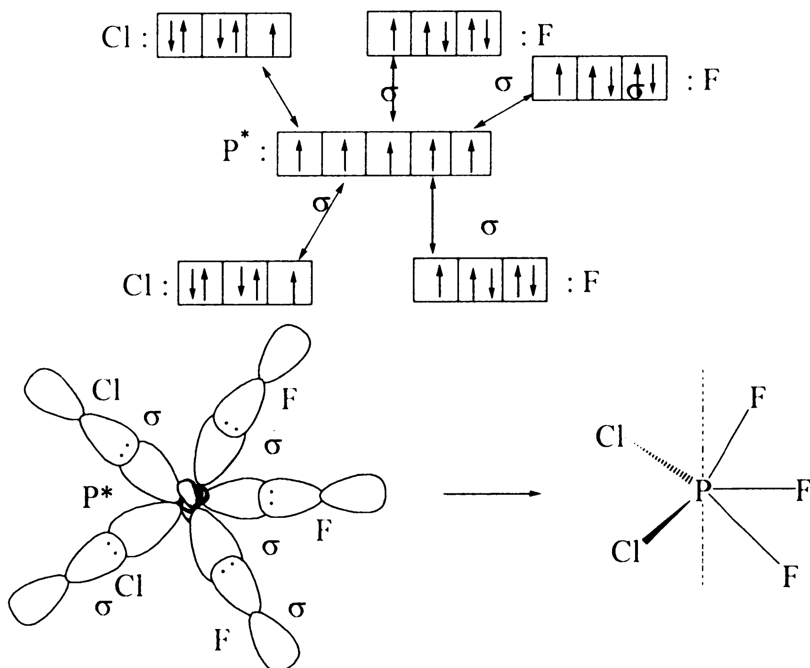
F: $2s^22p^5$ 

Cl: $3s^23p^5$ 



Ở trạng thái kích thích P lai hoá sp^3d với cấu trúc tháp tam giác. Khi hình thành phân tử $5AO_{sp^3d}$ chứa electron độc thân sẽ xen phủ với $3AO_{2p}$ chứa 3 electron độc thân của ba nguyên tử F và 2 AO_{3p} chứa hai electron độc thân của hai nguyên tử Cl tạo 5 liên kết σ. Do độ âm điện $\chi_F > \chi_{Cl}$ nên góc liên kết khác góc lai hoá ban đầu.

Sơ đồ cấu tạo phân tử:



Ví dụ 2: a) Hãy cho biết cấu trúc hình học của các phân tử PH_3 và AsH_3. So sánh hai góc liên kết $\widehat{HPH}$ và $\widehat{HAsH}$ và giải thích.

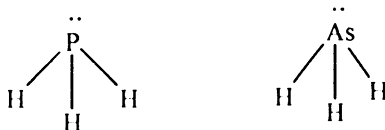
b) Các phân tử POF_3 và $POCl_3$ có cấu trúc hình học như thế nào ? Góc liên kết $\widehat{XPX}$ trong phân tử nào lớn hơn ?

c) Những phân tử nào sau đây có momen lưỡng cực lớn hơn 0 ?

BF_3, NH_3, SiF_4, $SiHCl_3$, SF_2, O_2

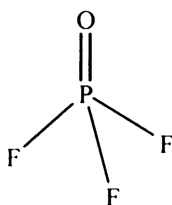
Giải

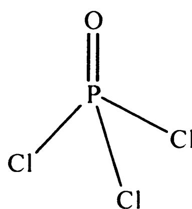
a) Cả hai phân tử đều có cấu trúc chóp tam giác vì nguyên tử trung tâm lai hoá sp^3 chưa hoàn hảo (còn 1AO lai hoá sp^3 chứa cặp electron tự do không tham gia liên kết).



Góc $\widehat{HPH}$ > Góc $\widehat{HAsH}$ vì $\chi_P > \chi_{As}$ nên lực đẩy tĩnh điện của hai cặp electron trên hai liên kết P-H mạnh hơn trên hai liên kết As-H vì khoảng cách giữa chúng gần nhau hơn.

b) Hai phân tử POF_3 và $POCl_3$ đều có cấu trúc tứ diện lệch vì P ở trạng thái lai hoá sp^3 (n = 3 + 1 = 4).

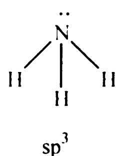


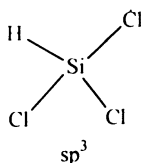


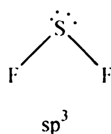
Góc $\widehat{FPF}$ < $\widehat{ClPCl}$ vì Cl có độ âm điện nhỏ hơn F nên khoảng cách giữa hai cặp electron dùng chung trong hai liên kết P-F xa hơn trong hai liên kết P-Cl

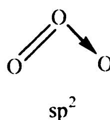
⇒ Lực đẩy tĩch điện nhỏ hơn.

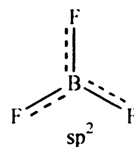
c)

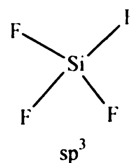












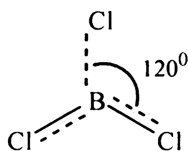
($\mu > 0$) ($\mu > 0$) ($\mu > 0$) ($\mu > 0$) ($\mu = 0$) ($\mu = 0$)

Ví dụ 3: Sử dụng mô hình về sự đẩy nhau của các cặp electron hoá trị (mô hình VSEPR), dự đoán dạng hình học của các ion và phân tử sau: BeH_2, BCl_3, NF_3, SiF_6^{2-}, NO_2^+, I_3^-.

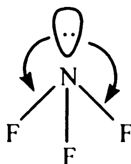
Giải

• BeH_2: dạng AX_2E_0. Phân tử có cấu trúc thẳng H-Be-H

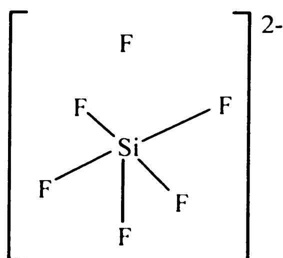
• BCl_3: dạng AX_3E_0, trong đó có một "siêu cặp" của liên kết đôi B=Cl. Phân tử có dạng tam giác đều phẳng.



• NF_3: dạng AX_3E_1. Phân tử có dạng hình chóp tam giác đều với N nằm ở đỉnh chóp. Góc $\widehat{FNF}$ nhỏ hơn $109^0 29'$ do lực đẩy mạnh hơn của cặp electron không liên kết.

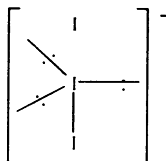


• SiF_6^{2-} : dạng AX_6E_0. Ion có cấu trúc bát diện đều.



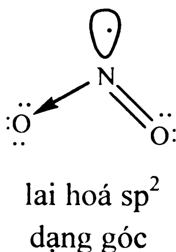
• NO_2^+ : dạng AX_2E_0. Ion có cấu trúc đường thẳng ($[O=N=O]^+$)

• I_3^- : dạng AX_2E_3, I ở trạng thái lai hoá dsp^3, trong đó có hai liên kết I-I được ưu tiên nằm trên trục thẳng đứng, 3 obitan lai hoá nằm trong mặt phẳng xích đạo (vuông góc với trục) dùng để chứa 3 cặp electron không liên kết. Ion có cấu trúc đường thẳng.

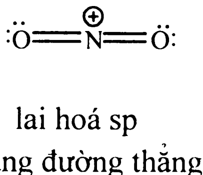


Ví dụ 4: Cho các phân tử và ion sau: NO_2, NO_2^+ và NO_2^-. Hãy viết công thức Lewis, cho biết trạng thái lai hoá của nguyên tử trung tâm, dự đoán dạng hình học của các phân tử và ion nói trên, đồng thời sắp xếp các góc liên kết trong chúng theo chiều giảm dần. Giải thích.

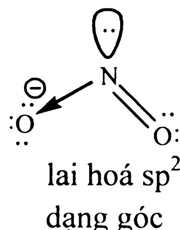
Giải



lai hoá sp^2
dạng góc



lai hoá sp
dạng đường thẳng



lai hoá sp^2
dạng góc

Trong NO_2, trên N có 1 electron không liên kết, còn trong NO_2^- trên N có một cặp electron không liên kết nên tương tác đẩy mạnh hơn

$\Rightarrow$ Góc $\widehat{ONO}$ trong NO_2^- nhỏ hơn trong NO_2

Vậy góc liên kết: $NO_2^+ > NO_2 > NO_2^-$

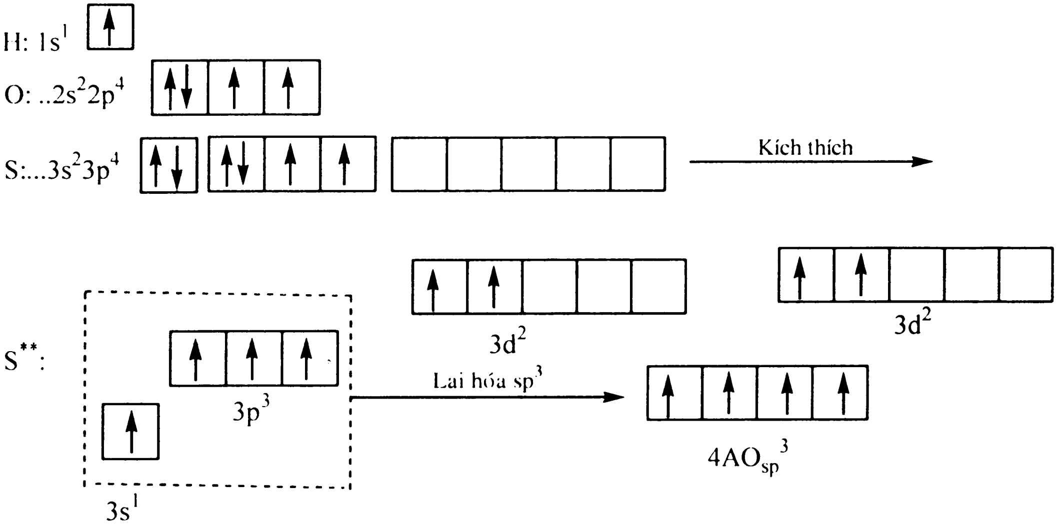
Ví dụ 5: a) Sử dụng phương pháp cặp electron hay phương pháp liên kết hóa trị (viết tắt là VB - Valence Bond) hãy mô tả sự hình thành liên kết trong phân tử H_2SO_4.

b) Cho các chất sau: Cl_2O, F_2O; hãy so sánh và giải thích các giá trị góc liên kết và độ phân cực của chúng.

c) Cho biết trạng thái lai hóa của nguyên tử trung tâm và dạng hình học của mỗi phân tử và ion sau: NCl_3, XeF_4, NH_4^+, PCl_5, BF_5, SF_6.

Giải

a)

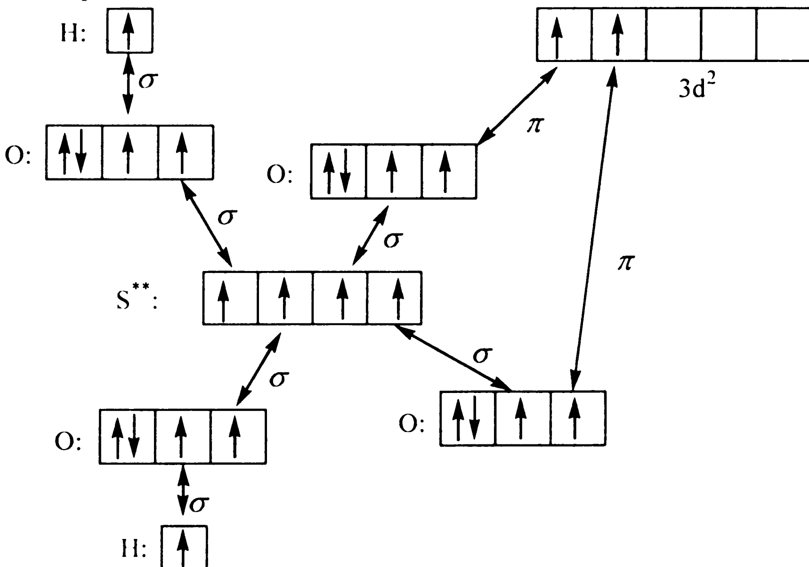


Ở trạng thái kích thích thứ nhất nguyên tử S^{**} lai hóa sp^3 với cấu trúc tứ diện đều, góc liên kết $109^0 28'$.

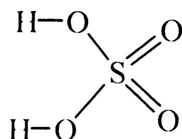
Khi hình thành phân tử 4 AO_{sp^3} chứa electron sẽ xen phủ với 4 AO_{2p} chứa electron độc thân của 4 nguyên tử oxi tạo 4 liên kết σ. Ngoài ra, còn có sự xen phủ bên của 2 AO_{3d} chứa electron độc thân của S** với $2AO_{2p}$ chứa electron độc thân của 2 nguyên tử O tạo 2 liên kết π_{S-O} và sự xen phủ trục 2 AO_{1s} của 2 nguyên tử H với 2 AO_{2p} chứa electron độc thân của hai nguyên tử O còn lại tạo hai liên kết σ.

Do các electron trên liên kết S=O đẩy mạnh hơn electron trên liên kết S-O nên góc liên kết khác với góc lai hóa và cấu trúc hình học của phân tử là tứ diện không đều (lệch).

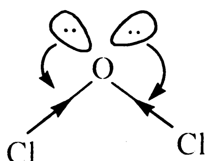
Sơ đồ cấu tạo phân tử:

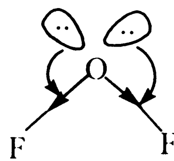


Công thức cấu tạo:



b) Trong 2 phân tử, O đều ở trạng thái lai hóa sp^3 với cấu tạo như sau:





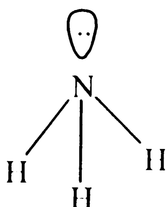
Góc liên kết:	110^0	103^0
Độ phân cực phân tử:	0,78D	0,03D

Liên kết O-Cl phân cực về phía nguyên tử O, còn liên kết O-F phân cực về phía F ⇒ khoảng cách giữa hai cặp electron liên kết trong phân tử Cl_2O nhỏ hơn, lực đẩy tĩnh điện mạnh hơn nên góc liên kết lớn hơn.

Trong phân tử Cl_2O, mô men lưỡng cực của liên kết và cặp electron tự do là cùng chiều còn trong phân tử F_2O là ngược chiều. Do vậy $\mu (Cl_2O) > \mu (F_2O)$.

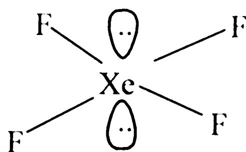
c) Trạng thái lai hóa và cấu trúc hình học:

NH_3



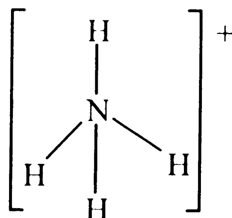
Dạng: Tháp tam giác
N lai hóa sp^3

XeF_4



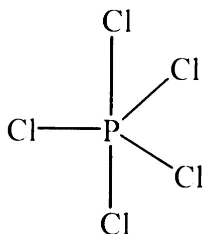
Vuông phẳng
Xe lai hóa sp^3d^2

NH_4^+



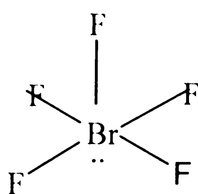
Tứ diện đều
N lai hóa sp^3

PCl_5



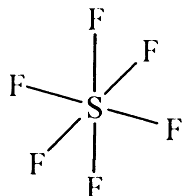
Dạng: Lưỡng tháp
tam giác
P lai hóa sp^3d

BrF_5



Tháp vuông
Br lai hóa sp^3d^2

SF_6

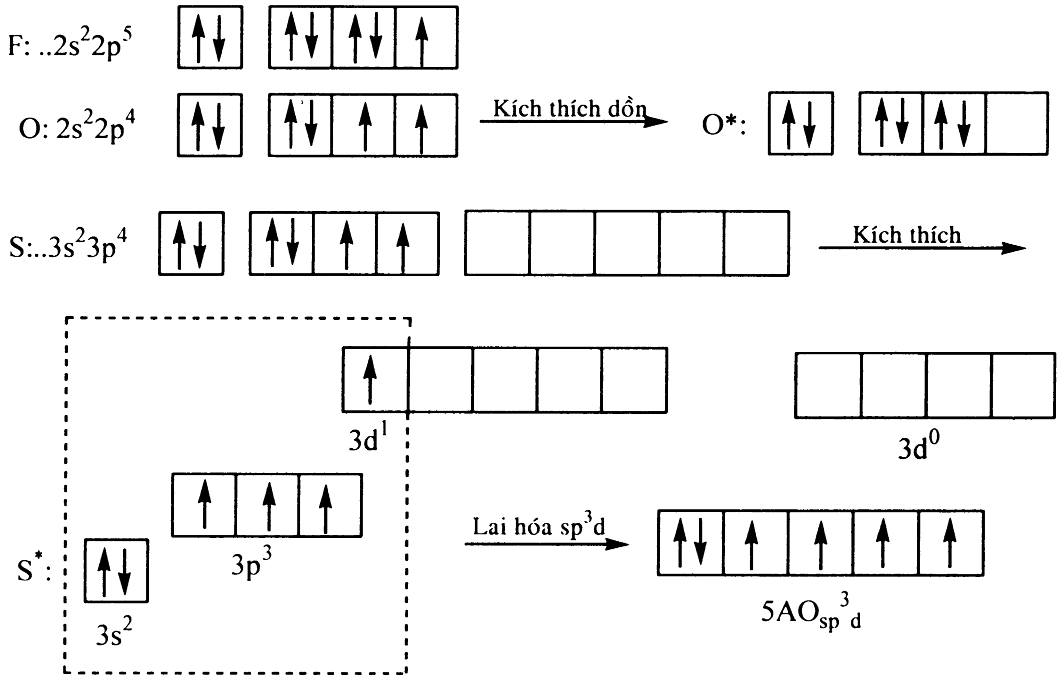


Bát diện đều
S lai hóa sp^3d^2

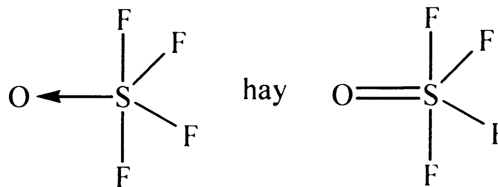
Ví dụ 6: Mô tả dạng hình học của các phân tử sau: SOF_4, PBr_2F_3.

Giải

- SOF_4:

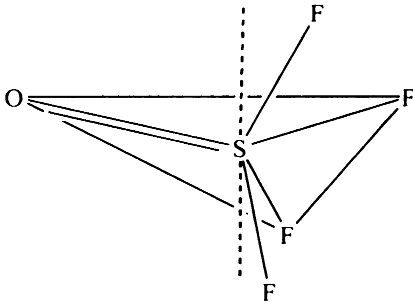


Khi hình thành phân tử thì 4 AO_{sp^3d} chứa electron độc thân của nguyên tử S xen phủ với 4 AO_{2p} chứa electron độc thân của nguyên tử F tạo 4 liên kết σ. Còn 1 AO_{sp^3d} chứa cặp electron tự do sẽ tham gia tạo liên kết cho nhận với AO_{2p} trống của O^*.

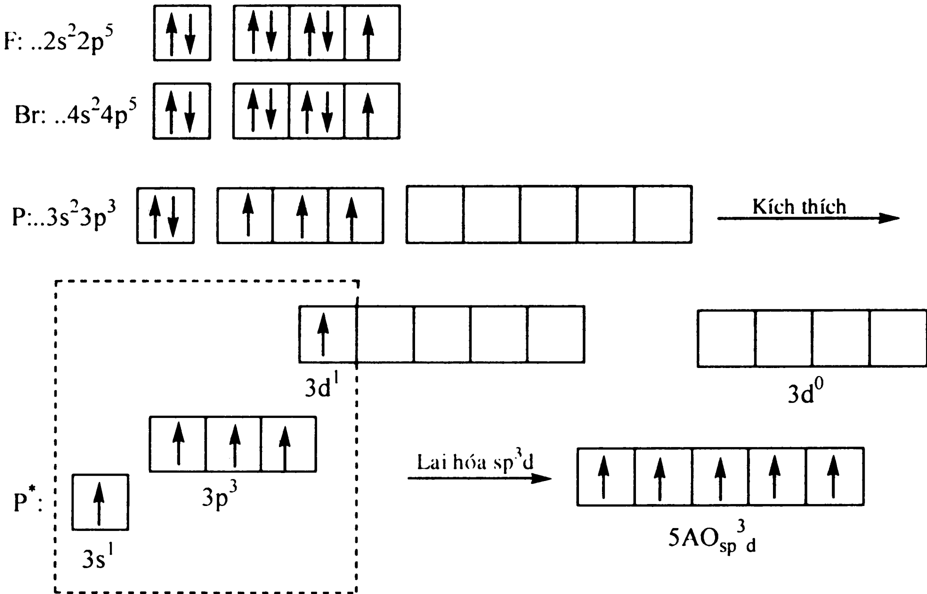


Do độ âm điện của các phối tử khác nhau ($\chi_F > \chi_O$) nên cấu trúc hình học có sự thay đổi chút ít so với cấu trúc lưỡng chóp tam giác. Nói cách khác có sự đẩy giữa electron liên kết S=O và liên kết S−F làm cho góc $\widehat{OSF}$ > góc lai hóa, góc $\widehat{FSF}$ < góc lai hóa (các electron liên kết S=O đẩy electron mạnh hơn các electron trên liên kết S−F) độ dài liên kết S=O < S−F.

Cấu trúc hình học của phân tử:



• PBr_2F_3:

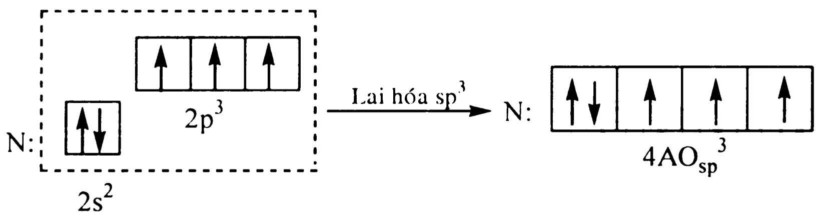


Nguyên tử trung tâm P ở trạng thái kích thích lại hóa sp^3d. Do đó phân tử có cấu trúc lưỡng chóp tam giác. Khi hình thành phân tử 5 AO_{sp^3d} chứa 5 electron độc thân của nguyên tử P xen phủ với các AO chứa 1 electron độc thân của 2 nguyên tử F và và 3 nguyên tử Br tạo nên 5 liên kết σ. Vì độ âm điện $\chi_F > \chi_{Br}$ nên góc liên kết khác góc lai hóa ban đầu.

Ví dụ 7: Phân tử NH_3 có dạng hình chóp tam giác đều (nguyên tử N ở đỉnh hình chóp). Ion NH_4^+ có dạng hình tứ diện đều (nguyên tử nitơ nằm ở tâm của tứ diện đều). Dựa vào sự xen phủ các obitan, hãy mô tả sự hình thành các liên kết trong phân tử NH_3 và ion NH_4^+.

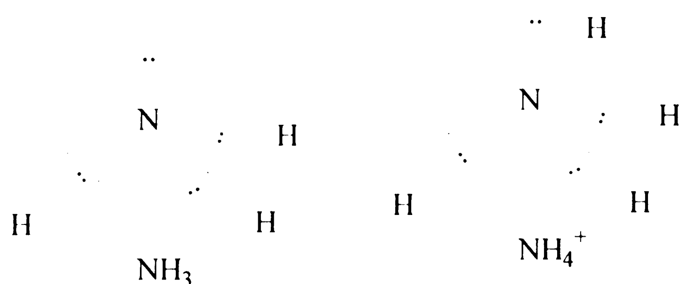
Giải

Trong phân tử NH_3 và ion NH_4^+, N lai hoá sp^{3+}:



Trong NH_3 một obitan lai hoá sp^3 có cặp electron không liên kết, còn 3 obitan lai hoá sp^3 khác với 1 electron độc thân xen phủ với một obitan s của nguyên tử H có 1 electron, tạo ra các liên kết σ bền vững.

Trong NH_4^+, ngoài 3 liên kết σ như trong NH_3, còn 1 obitan lai hoá sp^3 với đôi electron xen phủ với AO 1s của H^+ không có electron, tạo ra liên kết σ thứ 4.



Ví dụ 8: Sự phá vỡ các liên kết Cl-Cl trong một mol Cl-Cl đòi hỏi một năng lượng bằng 243 kJ (năng lượng này có thể sử dụng dưới dạng quang năng). Hãy tính bước sóng của photon cần sử dụng để phá vỡ liên kết Cl-Cl của phân tử Cl_2. Cho: tốc độ ánh sáng $c = 3.10^8\ m.s^{-1}$; hằng số Planck $h = 6,625.10^{-34}\ J.s^{-1}$; hằng số Avogađro $N_A = 6,022.10^{23}\ mol^{-1}$.

Giải

$Cl_2 + h\gamma \rightarrow 2Cl$

$$\Rightarrow \varepsilon = h\gamma = \frac{hc}{\lambda} = \frac{243.10^3}{6,022.10^{23}} = 4,035.10^{-19} \text{ (J/phân tử)}$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\varepsilon} = \frac{6,625.10^{-34}.3.10^8}{4,035.10^{-19}} = 4,925.10^{-7}\ (m) = 4925\ (nm)$$

DẠNG 3: BÀI TOÁN VỀ MẠNG TINH THỂ

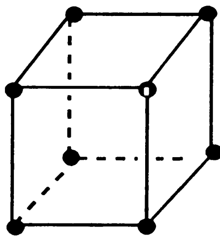
Trong tinh thể, các đơn vị cấu trúc (nguyên tử, phân tử, ion, ...) được phân bố một cách tuần hoàn theo những quy luật nhất định tạo thành một mạng lưới không gian đều đặn. Từ đó có thể coi tinh thể được hình thành từ các ô mạng cơ sở được gọi là tế bào sơ đẳng. Có các kiểu mạng sau:

1. Mạng lập phương đơn giản

• Nếu chỉ ở các đỉnh của tế bào sơ đẳng mới có các đơp vị cấu trúc thì mạng tinh thể được gọi là mạng lập phương đơn giản.

• *Số nguyên tử trong một ô mạng cơ sở:*

Ta cần nhớ rằng trong tinh thể có vô số tế bào sơ đẳng (không phải chỉ có một tế bào đơn độc) nên 8 tế bào cùng chung một đỉnh, mỗi đơn vị cấu trúc ở 8 đỉnh thuộc 8 tế bào. Nói cách khác chỉ 1/8 đơn vị cấu trúc thuộc mỗi tế bào. Trong mạng lưới đơn giản (8 đỉnh) như vậy chỉ có (1/8)x8 = 1 đơn vị cấu trúc



Tế bào đơn vị mạng lập phương đơn giản

Như vậy trong tế bào đơn giản có 1 nguyên tử

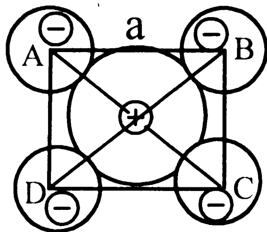
Ví dụ 1: a) Các ion Cs^+ và Cl^- có bán kính tương ứng $r_+ = 1{,}69$ A^0, $r_- = 1{,}81$ A^0.

Hãy tính cạnh của tế bào sơ đẳng của tinh thể CsCl.

b) NaCl có khối lượng riêng d = 2,165 gam/cm^3. Hãy tính tổng bán kính $r_+ + r_-$ (NaCl = 58,44, $N_A = 6{,}02.10^{23}$).

Giải

a)



CsCl kết tinh trong mạng lưới lập phương đơn giản (đối với mỗi loại ion).

AC, BD là những đường chéo của hình lập phương (xem hình trên). Với BC là đường chéo của một mặt ta có:

$BC^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$ và $AC^2 = AB^2 + BC^2 = 3a^2$

$\Rightarrow AC = a\sqrt{3}$

Từ hình vẽ ta có: $AC = 2(r_+ + r_-) \Rightarrow a = \dfrac{2(1,69+1,81)}{\sqrt{3}} = 4,04\ A^0$

b) Tinh thể NaCl có cấu trúc mạng lập phương tâm diện nên mỗi tế bào cơ sở có 4 phân tử NaCl

Gọi a là cạnh của hình lập phương, m là khối lượng của 1 phân tử NaCl thì ta có:

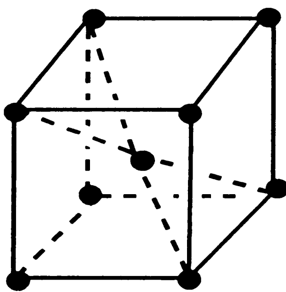
$$d = \frac{4m}{a^3} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4m}{d}} = \sqrt[3]{\frac{4.58,44}{6,02.10^{23}.2,165.10^6}} = 5,64.10^{-10}\,m = 5,64A^0$$

Nhìn vào mỗi cạnh của hình lập phương tâm diện ta thấy các ion âm (Cl^-) và dương (Na^+) tiếp xúc nhau nên:

$$a = 2(r_- + r_+) \rightarrow r_- + r_+ = \frac{a}{2} = 2,82A^0$$

2. Mạng lập phương tâm khối

Nếu ở tâm mỗi tế bào cơ sở có thêm một đơn vị cấu trúc thì ta có mạng lưới tinh thể lập phương tâm khối.



Tế bào đơn vị mạng lập phương tâm khối

- *Số nguyên tử trong một ô mạng cơ sở:* $1 + \frac{1}{8}.8 = 2$ (nguyên tử)

- *Tính độ đặc khít:*

Xét 1 đơn vị mạng lập phương tâm khối có cạnh = a $\Rightarrow V_{tt} = a^3$.

Xét theo đường chéo của hình lập phương. Các nguyên tử xếp sát nhau nên:

$$4R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

Thể tích choán chỗ của 2 nguyên tử: $V_{NT} = 2.\dfrac{4\pi R^3}{3} = \dfrac{8\pi}{3}.(\dfrac{a\sqrt{3}}{4})^3$

Vậy độ đặc khít của mạng tinh thể lập phương tâm khối

$$= \frac{V_{NT}}{V_{TT}}.100\% = \frac{\frac{8\pi}{3}.(\frac{a\sqrt{3}}{4})^3}{a^3}.100\% = 68\%$$

• *Khối lương riêng (d) của nguyên tử kim loại:* $d = \dfrac{2.m_{NT}}{V_{TT}}\dfrac{2.M}{a^3.N_A}(gam/cm^3)$

Trong đó:

- M: Nguyên tử khối của kim loại (gam/mol).
- a: Độ dài cạnh của ô mạng cơ sở (cm).
- $N_A = 6{,}023.10^{23}$ nguyên tử/mol: Hằng số Avogađro.

Ví dụ 2: Sắt α (Fe_α) kết tinh trong mạng lưới lập phương tâm khối, ngyuên tử có bán kinh r = 1,24 A^0.

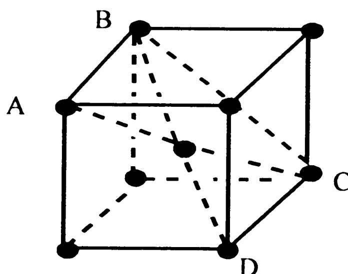
a) Hãy tính cạnh a của mỗi tế bào sơ đẳng và tỉ khối của sắt (Fe = 56)

b) Tính phần trăm thể tích không gian trống trong mạng tinh thể của Fe_α

Giải

a) Từ hình vẽ ta có: $BC^2 = a^2 + a^2 = 2a^2 \Rightarrow AC^2 = BC^2 + AB^2 = 3a^2$

$\Rightarrow AC = a\sqrt{3}$



Xét theo đường chéo của hình lập phương, các nguyên tử xếp khít nhau nên:

$$AC = 4r = a\sqrt{3} \Rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{3}} = \frac{4.1{,}24}{\sqrt{3}} = 2{,}86\ A^0$$

Mỗi tế bào có chứa 2 nguyên tử Fe do đó:

$$d = \frac{m}{v} = \frac{2.56}{6{,}02.10^{23}.(2{,}86.10^{-8})^3} = 7{,}95\ (gam/cm^3)$$

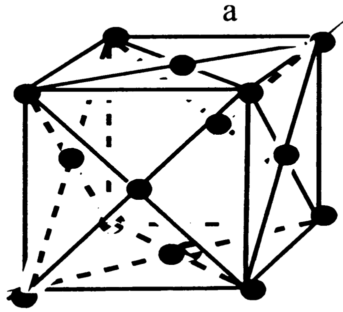
b) $V_{kl} = 2.\dfrac{4}{3}.\pi.r^3 = 2.\dfrac{4}{3}.3{,}1416.(1{,}24.10^{-10})^3 = 1{,}6.10^{-29}\ m^3$

$$\text{Độ đặc khít} = \frac{1{,}6.10^{-29}}{(2{,}86.10^{-10})^3} = 0{,}6827\ (= 68{,}27\%)$$

$\Rightarrow$ Độ trống = 100% - 68,27% = 31,72%

3. Mạng lập phương tâm diện

Nếu ở tâm các mặt còn một đơn vị cấu trúc thì ta có mạng lưới tinh thể lập phương tâm diện.



Tế bào đơn vị mạng lập phương tâm diện

• *Số nguyên tử trong một ô mạng cơ sở:* $8.\frac{1}{8} + 6.\frac{1}{2} = 4$ (nguyên tử)

• *Tính độ đặc khít:*

Xét một tế bào sơ đẳng mạng tinh thể lập phương tâm diện có cạnh = a $\Rightarrow V_{tt} = a^3$.
Các nguyên tử kim loại xếp sát nhau. Xét theo đường chéo của mặt hình vuông:

$$4R = a\sqrt{2} \Rightarrow R = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

Thể tích choán chỗ của 4 nguyên tử: $V_{NT} = 4.\frac{4\pi}{3}.(\frac{a\sqrt{2}}{4})^2$

Vậy độ đặc khít của mạng tinh thể là:

$$\frac{V_{NT}}{V_{TT}}.100\% = \frac{4.\frac{4\pi}{3}.(\frac{a\sqrt{2}}{4})^3}{a^3}.100\% = 74\%$$

• *Khối lượng riêng của kim loại:* $d = \frac{4m_{NT}}{V_{TT}} = \frac{4.M}{a^3.N_A}$ (gam/cm^3)

Trong đó: M: Nguyên tử khối của kim loại (gam/mol)
a: Độ dài cạnh của tế bào sơ đẳng (cm^3)
N_A: Hằng số Avogađro ($N_A = 6{,}02.10^{23}$ nguyên tử/mol).

Ví dụ 3: Thực nghiệm cho biết ở pha rắn, vàng (Au) có khối lượng riêng là 19,4 gam/cm^3 và có mạng lưới lập phương tâm diện. Độ dài cạnh của ô mạng đơn vị là $4{,}070.10^{-10}$ m. Khối lượng mol nguyên tử của Au là 196,97 gam/mol.

1. Tính phần trăm thể tích không gian trống trong mạng tinh thể của Au
2. Xác định số Avogađro (N_A)

Giải

a) Cạnh hình lập phương = khoảng cách hai đỉnh kề nhau = a = $4{,}070.10^{-10}$m. Khoảng cách từ đỉnh đến tâm mặt lập phương là nửa đường chéo của mỗi mặt vuông: $\frac{1}{2}.\sqrt{a^2 + a^2} = \frac{a}{\sqrt{2}}$ < a đó là khoảng cách gần nhất giữa hai nguyên tử bằng hai lần bán kính của Au.

$$2r = \frac{a}{\sqrt{2}} \Rightarrow r = \frac{a}{2\sqrt{2}} = \frac{4,070.10^{-10}}{2\sqrt{2}} = 1,439.10^{-10}\text{ m}$$

- Thể tích của mỗi tế bào cơ sở:

  $V_{tt} = a^3 = (4,070.10^{-10})^3 = 67,419143.10^{-30}\text{ m}^3$

- Thể tích Au trong mỗi tế bào cơ sở = Thể tích của 4 nguyên tử Au:

$$V_{Kl} = 4x\frac{4}{3}\pi.r^3 = 4x\frac{4}{3}x(3,1416)x(1,439.10^{-10})^3 = 49,927.10^{-30}\text{ m}^3$$

- Độ đặc khít = $\frac{V_{NT}}{V_{tt}} = \frac{49,927.10^{-30}}{67,419143.10^{-30}} = 0,74054$ (= 74,054%)

$\Rightarrow$ Độ trống = 100% - 74,054% = 25,946%

b) Tính số Avogađro

- 1 mol Au chứa N_A nguyên tử Au có khối lượng 196,97 gam

$\Rightarrow$ Khối lượng của 1 nguyên tử Au = $\frac{196,97}{N_A}$

- Ở pha rắn, khối lượng riêng của Au là

$$d = \frac{4m_{Au}}{V_{tt}} = \frac{4.196,97}{a^3.N_A}$$

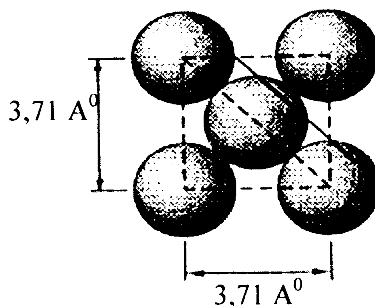
$$\Rightarrow N_A = \frac{4.196,97}{a^3.d} = \frac{4.196,97}{(4,070.10^{-10})^3.1,94.10^6} = 6,02386.10^{23}$$

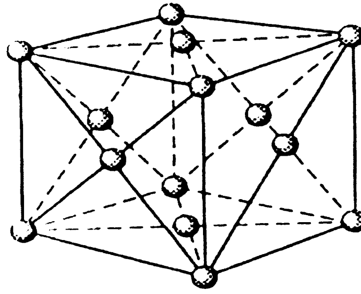
Ví dụ 4: Nguyên tố X là kim loại. Tế bào đơn vị (ô mạng cơ sở) lập phương tâm diện của tinh thể X, có cạnh $3,71.10^{-8}$ cm. Khối lượng riêng của nguyên tố này là 3500 kg/m^3.

1. Tính phần trăm thể tích của tế bào bị chiếm bởi các nguyên tử.
2. Xác định tên nguyên tố X.

Lấy số Avogađro $N_A = 6,022.10^{23}$ nguyên tử/mol

Giải





Tế bào đơn vị mạng lập phương tâm diện

a) Số nguyên tử trong một ô mạng cơ sở là: $8.\frac{1}{8} + 6.\frac{1}{2} = 4$ (nguyên tử)

Các nguyên tử kim loại xếp khít nhau. Xét theo đường chéo của hình vuông:

$$4r = a\sqrt{2} \rightarrow r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

- Thể tích của các nguyên tử trong ô mạng cơ sở là: $V_{NT} = 4.\frac{4\pi r^3}{3} = \frac{\pi a^3\sqrt{2}}{6}$

- Thể tích của một ô mạng cơ sở là: $V_{TT} = a^3$

⇒ Phần trăm thể tích của tế bào bị chiếm bởi các nguyên tử là

$$\frac{V_{NT}}{V_{TT}}.100\% = \frac{\frac{\pi a^3\sqrt{2}}{6}}{a^3}.100\% = \frac{50\sqrt{2}.3,14}{3} = 74,01\%$$

b) Khối lượng của 1 ô mạng cơ sở là: $m_{NT} = \frac{4M_X}{N_A}$ (gam)

⇒ Khối lượng riêng của X: $d = \frac{m_{NT}}{V_{TT}} = \frac{4M_X}{a^3.N_A}$

$$\Rightarrow M_X = \frac{a^3.d.N_A}{4} = \frac{(3,71.10^{-8})^3.3500.10^{-3}.6,022.10^{23}}{4} = 26,907 \text{ gam/mol}$$

⇒ Vậy X là Al

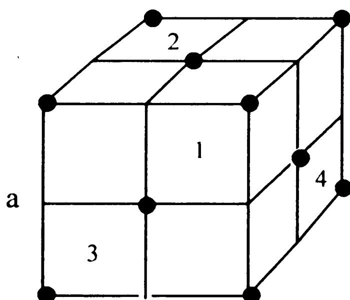
Ví dụ 5: Pin mặt trời chế tạo từ nguyên tố **X** có khả năng chuyển năng lượng ánh sáng mặt trời thành điện năng, cung cấp cho các thiết bị trên tàu vũ trụ. **X** có cấu trúc tinh thể lập phương tâm diện với cạnh a của ô mạng cơ sở bằng 5,34 A^0. Nếu mỗi ô mạng cơ sở được chia thành 8 hình lập phương con với cạnh $\frac{a}{2}$ thì có thêm 4 nguyên tử **X** chiếm 4 tâm của 4 hình lập phương con. Mỗi nguyên tử **X** trong tinh thể liên kết với 4 nguyên tử **X** gần nhau nhất bằng các obitan lai hoá sp^3. Khối lượng riêng của **X** là 2,45 (gam/cm^3).

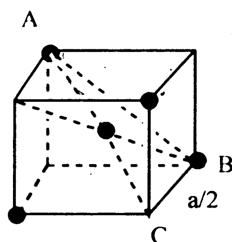
1. Tính phần trăm thể tích của tế bào bị chiếm bởi các nguyên tử.

2. Xác định tên nguyên tố **X**.

Lấy số Avogađro $N_A = 6{,}022.10^{23}$ nguyên tử/mol

Giải





Ô mạng cơ sở *Hình lập phương con có nguyên tử X ở tâm*

1. Số nguyên tử trong một ô mạng cơ sở là: $8.\frac{1}{8} + 6.\frac{1}{2} + 4 = 8$ (nguyên tử)

Xét một hình lập phương con bất kì có tâm là nguyên tử X (chẳng hạn hình lập phương con 1). Theo qui ước nguyên tử ở tâm của hình lập phương con tiếp xúc với 4 nguyên tử ở đỉnh của hình này và chúng được coi là có dạng hình cầu.

Ta có: $AC = 4r = \sqrt{AB^2 + BC^2} = \sqrt{(\frac{a\sqrt{2}}{2})^2 + (\frac{a}{2})^2} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \Rightarrow r = \frac{a\sqrt{3}}{8}$

- Thể tích của 8 nguyên tử: $V_{NT} = 8.\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{32\pi}{3}.(\frac{a\sqrt{3}}{8})^3 = \frac{\sqrt{3}\pi a^3}{16}$

- Thể tích của một ô mạng cơ sở: $V_{TT} = a^3$

⇒ Phần trăm thể tích của tế bào bị chiếm bởi các nguyên tử là

$$\frac{V_{NT}}{V_{TT}}.100\% = \frac{\frac{\pi a^3\sqrt{3}}{16}}{a^3}.100\% = \frac{\sqrt{3}.3{,}14}{16}.100\% = 34\%$$

2. Khối lượng của 1 ô mạng cơ sở là

$m_{NT} = \frac{8M_X}{N_A}$ (gam)

⇒ Khối lượng riêng của X: $d = \frac{m_{NT}}{V_{TT}} = \frac{8M_X}{a^3.N_A}$

$\Rightarrow M_X = \frac{a^3.d.N_A}{8} = \frac{(5{,}34.10^{-8})^3.2{,}45.6{,}022.10^{23}}{8} = 28{,}083$ gam/mol

⇒ Vậy X là silic (Si)

4. Mạng lục phương

• *Tính số nguyên tử:*

Số nguyên tử trong một tế bào cơ sở = $12.\frac{1}{6} + 2.\frac{1}{2} + 3 = 6$ (nguyên tử)

• *Tính độ đặc khít:*

Tứ giác ABCD là tứ giác đều cạnh a. Ta có:

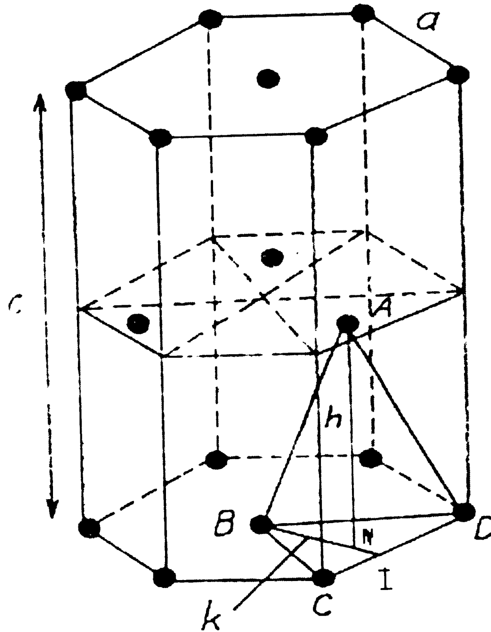
$$BN = k = \frac{2}{3}BI = \frac{2}{3}.\frac{a\sqrt{3}}{2} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$AN = h = c/2 = \sqrt{AB^2 - BN^2} = \sqrt{a^2 - (\frac{a}{\sqrt{3}})^2} = \frac{a\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \Rightarrow c = \frac{2\sqrt{2}a}{\sqrt{3}}$$

Suy ra: $V_{tt} = c.S_{đáy} = \frac{2\sqrt{2}a}{\sqrt{3}}.\frac{6a^2\sqrt{3}}{4} = 3\sqrt{2}.a^3$

$$V_c = 6.\frac{4}{3}\pi.R^3 = 6.\frac{4}{3}.\pi.(\frac{a}{2})^3 = \pi.a^3$$

Vậy độ đặc khít của mạng tinh thể = $\frac{V_C}{V_{tt}} = \frac{\pi.a^3}{3.\sqrt{2}.a^3} = 0,74$ (74%)



Ô mạng cơ sở

C. BÀI TẬP

1. Nguyên tử của nguyên tố phi kim A có electron cuối cùng có bộ 4 số lượng tử thoả mãn $m_l + l = 0$ và $n + m_S = 1,5$. Ion BA_3^{2-} và CA_3^{2-} lần lượt có 42 electron và 32 electron. Viết công thức cấu tạo và cho biết dạng hình học của hai ion A_3B^{2-} và A_3C^{2-}.

2. Mạng lưới tinh thể KBr có dạng lập phương tâm diện với thông số mạng a = 6,56A^0. Hãy tính khối lượng riêng của tinh thể KBr. Cho $M_K = 39$; $M_{Br} = 79,9$; Số Avogadro $N_A = 6,023.10^{23}$.

3. Mô tả sự tạo thành liên kết và cấu trúc hình học của phân tử CH_4.

4. Cho ba phân tử có công thức phân tử dạng AB_3: BF_3, NF_3, IF_3. Hãy gán số liệu góc liên kết $\widehat{BAB}$: 90^0 ; 107^0 và 120^0 phù hợp với ba phân tử đã cho. Giải thích.

5. Mô tả sự tạo thành liên kết và cấu trúc phân tử $AlCl_3$?

6. Mô tả sự tạo thành liên kết và cấu trúc phân tử BeH_2 ?

7. Năng lượng liên kết của BF_3 bằng 646 kJ/mol còn của NF_3 bằng 280 kJ/mol. Giải thích sự khác biệt năng lượng liên kết này.

8. Trong hợp chất XY_2, X và Y là hai nguyên tố ở cùng một nhóm chính thuộc hai chu kì liên tiếp trong hệ thống tuần hoàn. Tổng số proton trong hạt nhân nguyên tử của X và Y là 24.

a) Viết cấu hình electron của X, Y và các ion X^{2-}, Y^{2-}.

b) Viết công thức electron, công thức cấu tạo của hợp chất XY_2 và cho biết phân tử đó có các loại liên kết nào ?

9. a) Cho biết trạng thái lai hóa của các nguyên tử trung tâm trong các phân tử và ion sau: NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_3, $HClO_3$, H_3PO_4. Cho biết phân tử hay ion có cực ? Không có cực ?

b) Cho biết kiểu lai hóa của các nguyên tử trung tâm trong các phân tử sau: PCl_5, SO_2Cl_2, ClF_3, HNO_3. Viết công thức cấu tạo của các phân tử đó.

10. Trong máu cơ thể người có màu đỏ vì chứa hemoglobin (chất vận chuyển sắt). Máu của một số động nhuyễn thể không có màu đỏ vì chứa một kim loại khác (X). Tế bào đơn vị (ô mạng cơ sở) lập phương tâm diện của tinh thể X, có cạnh $3,62.10^{-8}$ cm. Khối lượng riêng của nguyên tử này là 8920 kg/m^3.

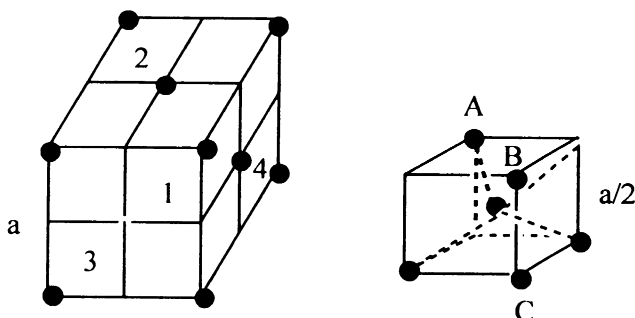
a) Tính thể tích các nguyên tử trong một tế bào và phần trăm thể tích của tế bào bị chiếm chỗ bởi các nguyên tử.

b) Xác định nguyên tố X.

11. Kim cương có cấu trúc mạng tinh thể lập phương tâm diện với cạnh a của ô mạng cơ sở bằng 3,567A^0. Ngoài ra, trong mỗi ô mạng cơ sở có thêm 4 nguyên tử cacbon chiếm 4 tâm của hình lập phương con 1 ; 2 ; 3 ; 4 (xem hình dưới). Nếu ô mạng cơ sở được chia thành 8 hình lập phương con với cạnh a/2. Mỗi nguyên tử cacbon trong tinh thể liên kết với 4 nguyên tử cacbon gần nhất. Khối lượng mol nguyên tử của cacbon là 12 gam.

a) Tính độ đặc khít của mạng tinh thể kim cương.

b) Tính khối lượng riêng của kim cương.



12. Đồng (Cu) kết tinh có dạng tinh thể lập phương tâm diện.

- Tính cạnh lập phương a(Å) của mạng tinh thể và khoảng cách ngắn nhất giữa hai tâm của hai nguyên tử đồng trong mạng, biết rằng nguyên tử đồng có bán kính bằng 1,28 Å.

- Tính khối lượng riêng d của Cu theo g/cm^3. (Cho Cu= 64).

13. Từ nhiệt độ phòng đến 1185K sắt tồn tại ở dạng Fe_α với cấu trúc lập phương tâm khối, từ 1185K đến 1667K ở dạng Fe_γ với cấu trúc lập phương tâm diện. Ở 293K sắt có khối lượng riêng $d = 7{,}874 g/cm^3$.

a) Hãy tính bán kính của nguyên tử Fe.

b) Tính khối lượng riêng của sắt ở 1250K (bỏ qua ảnh hưởng không đáng kể do sự dãn nở nhiệt)

c) Thép là hợp kim của sắt và cacbon, trong đó một số khoảng trống giữa các nguyên tử sắt bị chiếm bởi nguyên tử cacbon. trong lò luyện thép (lò thổi) sắt dễ nóng chảy khi chứa 4,3% cacbon về khối lượng. Nếu được làm lạnh nhanh thì các nguyên tử cacbon vẫn được phân tán trong mạng lưới lập phương tâm khối, hợp kim được gọi là martensite cứng và giòn. Kích thước của tế bào sơ đẳng của Fe_α không đổi. Hãy tính số nguyên tử trung bình của C trong mỗi tế bào sơ đẳng của Fe_α với hàm lượng của C là 4,3%.

d) Hãy tính khối lượng riêng của martensite.

(cho Fe = 55,847; C = 12,011; số $N_A = 6{,}022.\ 10^{23}$)

14. a) Sử dụng phương pháp VB hãy giải thích ion phức $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ có cấu trúc bát diện đều và thuận từ.

b) Cho biết trạng thái lai hoá của các nguyên tử trung tâm và dạng hình học của mỗi phân tử hay ion sau: NO_2^-, $TeBr_4$ và NO_2^+.

15. Vì sao nước đá lại nhẹ hơn nước lỏng ?

16. Momen lưỡng cực của liên kết C–Cl bằng 1,6D. Triclo- benzen $C_6H_3Cl_3$ có momen lưỡng cực = 0. Hãy chỉ rõ cấu tạo của đồng phân này? Nêu cấu tạo của đồng phân $C_6H_3Cl_3$ có momen lưỡng cực lớn nhất và tính momen đó.

17. Axit flohiđric là một axit yếu nhất trong các axit HX nhưng lại tạo được muối axit còn các axit khác thì không có khả năng này ?

18. B và Al là hai nguyên tố kề nhau ở phân nhóm IIIA. Tại sao có phân tử Al_2Cl_6 nhưng không có phân tử B_2Cl_6 ?

19. a) Viết cấu trúc Lewis của NO_2 và nêu dạng hình học của nó. Dự đoán dạng hình học của ion NO_2^- và ion NO_2^+. So sánh hình dạng của 2 ion với NO_2.

b) Năng lượng liên kết của BF_3 = 646 kJ/mol còn của NF_3 chỉ = 280 kJ/mol. Giải thích sự khác biệt về năng lượng liên kết này.

c) Điểm sôi của NF_3 = -129^0C còn của NH_3 = -33^0C. Amoniac tác dụng như một bazơ Lewis còn

NF_3 thì không. Momen lưỡng cực của NH_3 = 1,46D lớn hơn nhiều so với của NF_3 = 0,24D mặc dù độ âm điện của F lớn hơn nhiều so với H. Hãy giải thích.

20. a) Tại sao trong các phân tử H_2O, NH_3 các góc liên kết $\widehat{HOH}$ $(104{,}29^0)$ và $\widehat{HNH}$ (107^0) lại nhỏ hơn góc tứ diện $(109^0{,}28')$.

b) Xét 2 phân tử H_2O và H_2S tại sao góc $\widehat{HSH}$ $(92^015')$ lại nhỏ hơn $\widehat{HOH}$ $(104^029')$.

c) Xét 2 phân tử H_2O và F_2O tại sao góc $\widehat{FOF}$ $(103^015')$ lại nhỏ hơn $\widehat{HOH}$ $(104^029')$.

21. Vì sao nước đá lại nhẹ hơn nước lỏng ?

22. B và Al là hai nguyên tố kề nhau ở phân nhóm IIIA. Tại sao có phân tử Al_2Cl_6 nhưng không có phân tử B_2Cl_6 ?

23. Hãy vẽ rõ ràng dạng hình học của 3 anion $[NiCl_4]^{2-}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$và cấu trúc của phân tử $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$. Ghi đúng kí hiệu lập thể và giải thích.

24. Hãy cho biết cấu trúc hình học của các phân tử sau: (nêu rõ trạng thái lai hóa của nguyên tố trung tâm)

$[PtCl_4]^{2-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, SF_6, $[FeF_6]^{3-}$, $PtCl_6^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

25. a) Đối với những hợp chất tương tự thì những hợp chất có khối lượng phân tử lớn thường có nhiệt độ sôi cao, vậy tại sao H_2S lại có nhiệt độ sôi thấp (61^0C) hơn nước (100^0C)?

b) So sánh với NH_4OH thì NH_3 có tính bazơ mạnh hơn hay yếu hơn, tại sao ?

26. Clobenzen có μ_1 = 1,53D, anilin có μ_2 = 1,6D. Hãy tính μ của o–cloanilin, m – cloanilin và p–cloanilin.

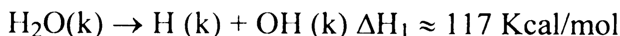
27. Khi nghiên cứu cấu trúc của $PCl_5(r)$, $PBr_5(r)$ ở trạng thái tinh thể bằng tia X người ta thấy:

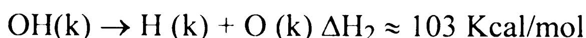
a) PCl_5 gồm các ion $[PCl_4]^+$; $[PCl_6]^-$ phân bố trong tinh thể.

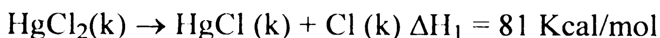
b) PBr_5 gồm các ion $[PBr_4]^+$; Br^- .

Hãy cho biết cấu trúc không gian của các phân tử và giải thích tại sao có sự khác nhau trên ?

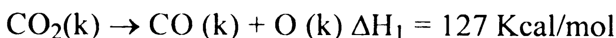
28. Bằng thực nghiệm người ta đã xác định được:

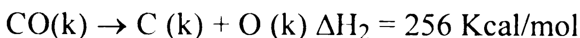

$H_2O(k) \rightarrow H\ (k) + OH\ (k)\ \Delta H_1 \approx 117$ Kcal/mol


$OH(k) \rightarrow H\ (k) + O\ (k)\ \Delta H_2 \approx 103$ Kcal/mol


$HgCl_2(k) \rightarrow HgCl\ (k) + Cl\ (k)\ \Delta H_1 = 81$ Kcal/mol


$HgCl(k) \rightarrow Hg\ (k) + Cl\ (k)\ \Delta H_2 = 25$ Kcal/mol


$CO_2(k) \rightarrow CO\ (k) + O\ (k)\ \Delta H_1 = 127$ Kcal/mol

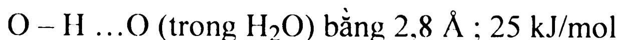

$CO(k) \rightarrow C\ (k) + O\ (k)\ \Delta H_2 = 256$ Kcal/mol

Hãy giải thích các kết quả này.

29. Xác định momen lưỡng cực (D) μ_{Cl} và μ_{NO_2} trong các dẫn xuất thế 2 lần của nhân benzen sau: 1,2 – đinitrobenzen (μ = 6,6 D); 1,3 – điclobenzen (μ = 1,5 D); para – nitrotoluen (μ = 4,4 D); nitrobenzen (μ = 4,2 D).

30. Sự hình thành liên kết, hình dạng và từ tính của các phức $[Ni(CN)_4]^{2-}$ và $[NiCl_4]^{2-}$ có khác nhau không? Giải thích. Biết rằng tương tác giữa Ni^{2+} với CN^- mạnh hơn so với Cl^-.

31. Cho các đặc trưng về độ dài liên kết hidro và năng lượng hình thành nó như sau:


O – H ...O (trong H_2O) bằng 2,8 Å ; 25 kJ/mol


O – H ...O (trong axit cacboxylic) bằng 2,5 Å ; 30 kJ/mol

Giải thích vì sao cùng là liên kết hidro mà trong 2 trường hợp lại khác nhau?

32. Hãy cho biết: cấu tạo lewis; dạng lai hóa(nếu có); hình dạng phân tử theo mô hình VSEPR; mô men lưỡng cực của mỗi phân tử sau: SF_4; $HClO_2$; HOCl; ICl_4^-; IF_7; BrF_5; HNO_3; C_2H_6.

33. Xác định trạng thái lai hoá của nguyên tử trung tâm và dạng hình học trong không gian của các ion ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^- và ClO_4^-, từ đó so sánh độ bền của 4 ion.

34. Muối LiCl kết tinh theo mạng lập phương tâm diện. Ô mạng cơ sở có độ dài cạnh là $5,14.10^{-10}$ m. Giả thiết ion Li^+ nhỏ tới mức có thể xảy ra tiếp xúc anion-anion và ion Li^+ được xếp khít vào khe giữa các ion Cl^-.

a) Hãy vẽ hình một ô mạng cơ sở tinh thể LiCl.

b) Tính độ dài bán kính của mỗi ion Li^+, Cl^- trong mạng tinh thể.

36. Cho các phân tử, ion: XeF_2, XeO_2F_2, CN_2^{2-}, NFO.

Viết công thức cấu tạo Lewis cho từng phân tử, ion.

Áp dụng quy tắc đẩy giữa các cặp electron hoá trị, hãy dự đoán cấu trúc hình học của các phân tử, ion đó. Hãy cho biết kiểu lai hoá của nguyên tử trung tâm trong mỗi phân tử, ion nói trên.

37. Thực nghiệm xác định momen lưỡng cực của phân tử H_2O là 1,85D, góc liên kết HOH là $104,5^0$, độ dài liên kết O-H là 0,0957 nm. Tính độ ion của liên kết O-H trong phân tử nước (bỏ qua momen tạo ra do các cặp electron hoá trị

không tham gia liên kết của oxi). Cho biết: 1D = $3,33.10^{-30}$ Cm; điện tích của electron là $-1,6.10^{-19}$C.

38. Xây dựng giản đồ năng lượng MO đối với CO và O_2. Viết cấu hình elctron, tính độ bội liên kết, xác định từ tính của mỗi chất.

39. Cho các phân tử XeF_4, $XeOF_4$.

- Viết công thức Lewis cho từng phân tử.
- Áp dụng quy tắc đẩy giữa các cặp electron hoá trị, dự đoán cấu trúc hình học của các phân tử đó.

Hãy cho biết kiểu lai hoá của nguyên tử trung tâm trong mỗi phân tử trên.

40. Sử dụng thuyết liên kết hoá trị (VB) để giải thích dạng hình học, từ tính của các phức chất sau: $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[NiCl_4]^{2-}$, $[Ni(CO)_4]$.

D. HƯỚNG DẪN GIẢI

1. *Trường hợp 1:* $m_S = 1/2 \Rightarrow n = 1$; $l = 0$; $m_l = 0 \Rightarrow 1s^1 \Rightarrow$ A là H (loại)

Trường hợp 2: $m_S = -1/2 \Rightarrow n = 2 \Rightarrow l = 1$ hoặc $l = 0$

+ Nếu $l = 0 \Rightarrow m_l = 0 \Rightarrow ..2s^2 \Rightarrow$ A là Be (loại)

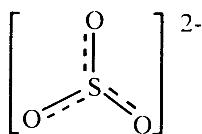
+ Nếu $l = 1 \Rightarrow m_l = -1$; 0 ; + 1

m_l	-1	0	+1
Cấu hình electron phân lớp ngoài cùng	$...2p^4$ [↑↓][↑][↑] -1 0 +1	$...2p^5$ [↑↓][↑↓][↑] -1 0 +1	$...2p^6$ [↑↓][↑↓][↑↓] -1 0 +1
Nguyên tố A	O (nhận)	F (loại)	Ne (loại)

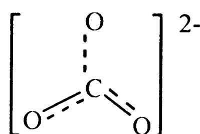
Vậy A là O.

- BA_3^{2-} : $Z_B + 8.3 + 2 = 42 \Rightarrow Z_B = 16$ (S) $\Rightarrow BA_3^{2-}$ là SO_3^{2-}.
- CA_3^{2-} : $Z_C + 8.3 + 2 = 32 \Rightarrow Z_C = 6$ (C) $\Rightarrow CA_3^{2-}$ là CO_3^{2-}.

Cả SO_3^{2-} và CO_3^{2-} đều có cấu trúc phẳng.



S lai hoá sp^2

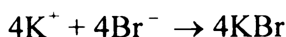


C lai hoá sp^2

2. KBr có cấu trúc mạng lập phương tâm diện nên trong một ô mạng cơ sở số ion K^+ = số ion Br^- = số phân tử KBr.

Số ion $Br^- = 8.\frac{1}{8} + 6.\frac{1}{2} = 4$

Số ion $K^+ = 12.\frac{1}{4} + 1 = 4$



$4K^+ + 4Br^- \rightarrow 4KBr$

- Khối lượng một ô mạng cơ sở là:

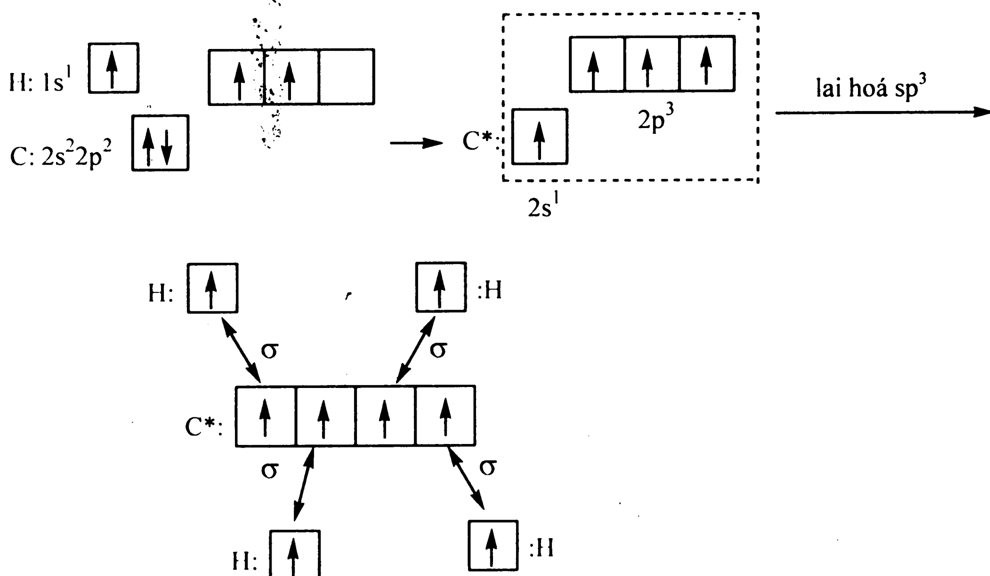
$$m = \frac{4M_{KBr}}{N_A} = \frac{4(39 + 79,9)}{6,023.10^{23}} = 78,964.10^{-23} \text{ gam}$$

- Thể tích của một ô mạng cơ sở là: $V = a^3 = (6,56.10^{-8})^3 = 282,3.10^{-24}$ (cm^3)

Vậy khối lượng riêng của tinh thể KBr là

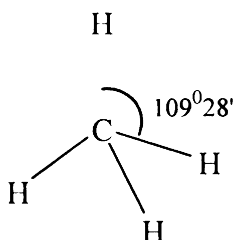
$$d = \frac{m}{V} = \frac{78,964.10^{-23}}{282,3.10^{-24}} = 2,797\,(gam/cm^3).$$

3.



Ở trạng thái kích thích nguyên tử C lai hoá sp^3. 4 AO lai hoá sp^3 hướng tới 4 đỉnh của một tứ diện đều tại đó nó xen phủ với 4 AO_{1s} chứa 1 electron độc thân của 4 nguyên tử H tạo ra 4 liên kết σ. Góc liên kết HCH = góc lai hoá = $109^0 28'$. Phân tử có cấu trúc tứ diện đều.

Công thức cấu tạo:

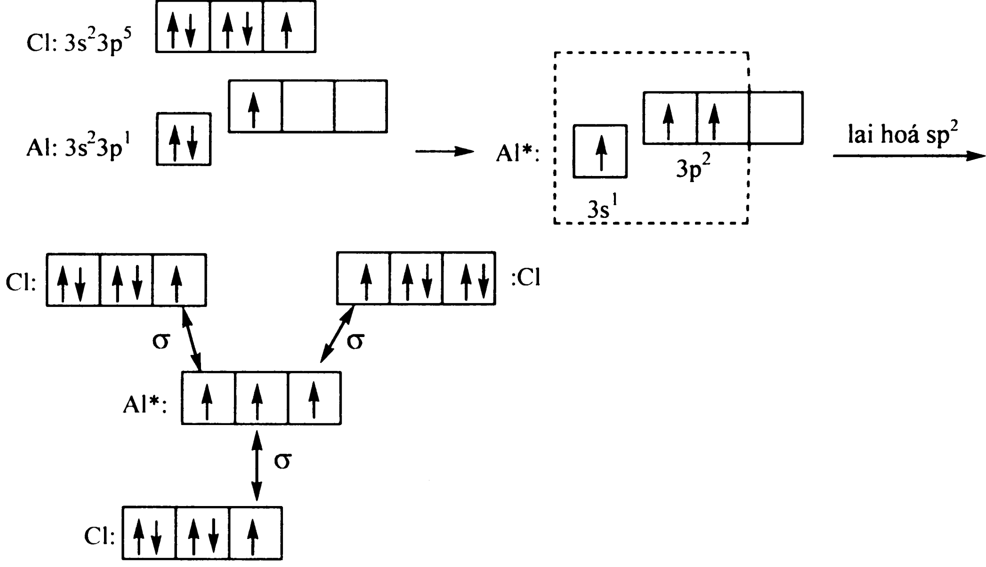


4. - Nguyên tử B lai hoá sp^2 ⇒ BF_3 có cấu trúc tam giác phẳng, góc liên kết $\widehat{FBF}$ là 120^0C

- Nguyên tử N lai hoá $sp^3 \Rightarrow NF_3$ có cấu trúc tháp tam giác, góc liên kết $\widehat{FNF}$ lẽ ra $109^0 28'$ nhưng do cặp electron liên kết của N-F bị hút về phía F nên cặp electron không liên kết của N dễ tương tác đẩy với cặp electron liên kết $\Rightarrow \widehat{FNF} = 107^0$

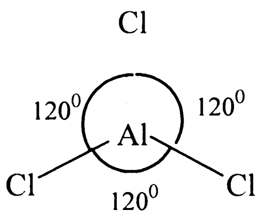
- Nguyên tử I lai hoá $sp^3d \Rightarrow IF_3$ có cấu trúc hình chữ T, do cặp electron liên kết của F-N bị hút về phía F nên 2 cặp electron không liên kết của I dễ tạo tương tác đẩy với những cặp electron liên kết $\Rightarrow \widehat{FIF} = 90^0$

5.

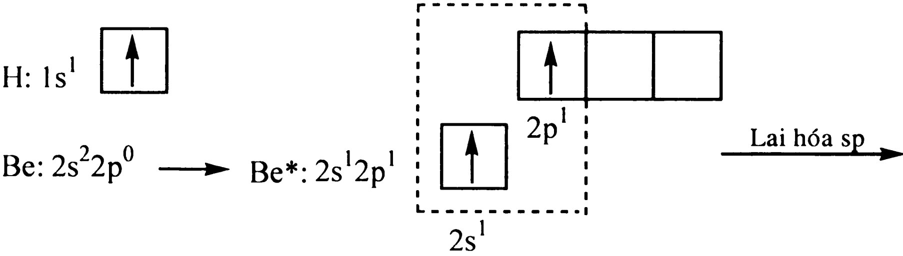


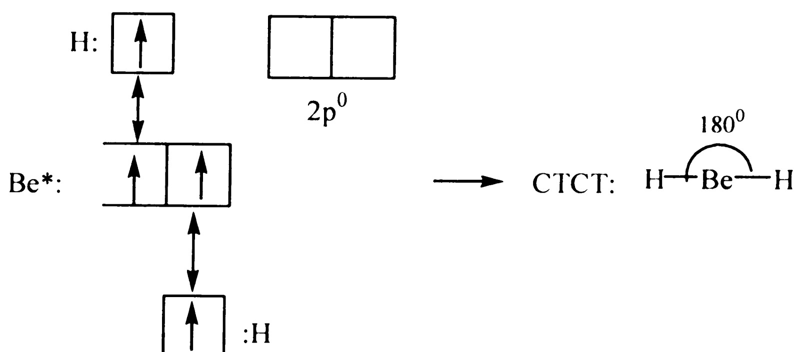
Sự tổ hợp 1 AO_{3s} với $2AO_{3p}$ tạo ra 3 AO lai hoá sp^2 hướng tới 3 đỉnh của một tam giác đều. Tại đây chúng xen phủ với 3 AO_{3p} chứa 3 electron độc thân của 3 nguyên tử Cl tạo 3 liên kết σ. Góc liên kết = góc lai hoá = 120^0. Phân tử có cấu trúc tam giác phẳng.

Công thức cấu tạo:



6.





Ở trạng thái kích nguyên tử Be lai hoá sp. Hai obi tan lai hoá sp nằm đối xứng nhau trên một đường thẳng. Tại đó chúng xen phủ với $2AO_{1s}$ chứa 2e độc thân của hai nguyên tử H tạo hai liên kết σ. Góc liên kết = góc lai hoá = 180^0.

7. NF_3 có N lai hoá sp^3, còn BF_3 có B lai hoá sp^2, trong đó có một phần liên kết π tạo bởi sự xen phủ AO_p chưa liên kết của F với AO_p còn trống của B nên liên kết B-F bền hơn. Vì vậy năng lượng cao hơn.

8. a) Gọi Z_X, Z_Y là số proton trong hạt nhân nguyên tử của X và Y. Ta có:

$Z_X + Z_Y = 24$ (1)

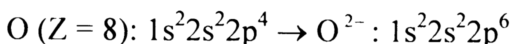
$\Rightarrow \overline{Z} = \dfrac{24}{2} = 12 \Rightarrow$ X, Y thuộc chu kì nhỏ

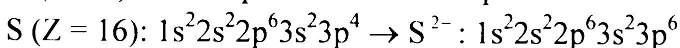
Theo đề ra, X và Y là hai nguyên tố ở cùng một nhóm chính thuộc hai chu kì liên tiếp trong hệ thống tuần hoàn nên chúng cách nhau 8 ô.

$Z_Y - Z_X = 8$ (2)

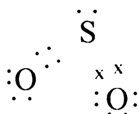
Giải hệ (1) (2) $\Rightarrow Z_X = 8$ (O); $Z_Y = 16$ (S)

• Cấu hình electron:

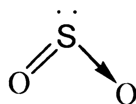

O (Z = 8): $1s^22s^22p^4 \rightarrow O^{2-}: 1s^22s^22p^6$


S (Z = 16): $1s^22s^22p^63s^23p^4 \rightarrow S^{2-}: 1s^22s^22p^63s^23p^6$

b) XY_2 là SO_2



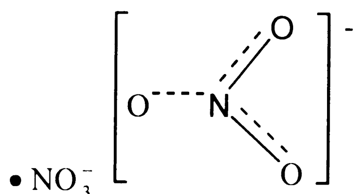
Công thức electron



Công thức cấu tạo

$\Rightarrow$ Trong phân tử SO_2 có liên cộng hóa trị có cực và liên kết cho - nhận.

9. a)

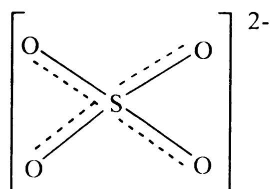


• NO_3^-

- Nguyên tử trung tâm N: lai hóa sp^2
- Ion có cực



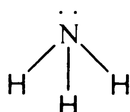
• SO_4^{2-}



- Nguyên tử trung tâm S: lai hóa sp^3
- Ion không có cực



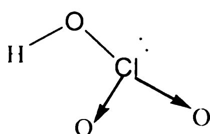
• NH_3

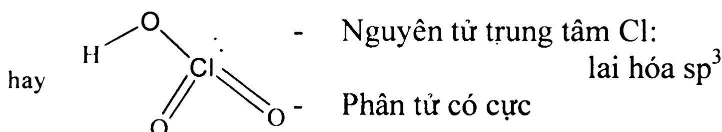


- Nguyên tử trung tâm N: lai hóa sp^3
- Phân tử có cực



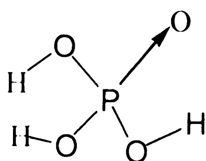
• $HClO_3$

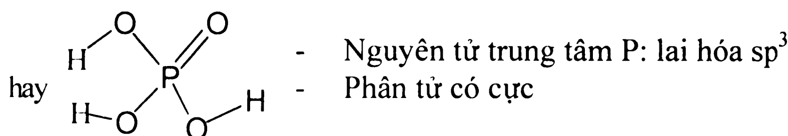






• H_3PO_4



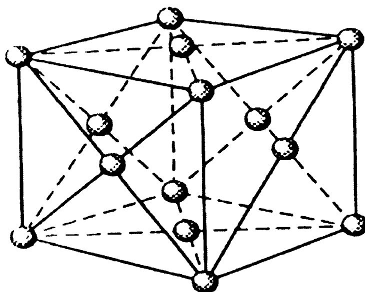


b)

Phân tử	Trạng thái lai hóa của nguyên tử trung tâm	Công thức cấu tạo
PCl_5	P: lai hóa sp^3d	
SO_2Cl_2	S: lai hóa sp^3	
ClF_3	Cl: lai hóa sp^3d	

HNO_3	N: lai hóa sp^2	H—O—N(=O)→O

10. a)



Ô mạng cơ sở

Số nguyên tử trong một ô mạng cơ sở: $8.\frac{1}{8} + 6.\frac{1}{2} = 4$ (nguyên tử)

Thể tích choán chỗ của các nguyên tử trong ô mạng cơ sở: $V_{NT} = 4.\frac{4\pi R^3}{3}$ (*)

Xét theo đường chéo của hình vuôn trong mỗi mặt của hình lập phương. Các nguyên tử xếp sát nhau nên:

$$4R = \sqrt{a^2 + a^2} = a\sqrt{2} \Rightarrow R = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

Thay R vào (*) ta được:

$$V_{NT} = \frac{16\pi}{3}.(\frac{a\sqrt{2}}{4})^3 = \frac{\sqrt{2}\pi a^3}{6} = \frac{(3,62.10^{-8})^3.\sqrt{2}.3,14}{6} = 3,51.10^{-23}\ cm^3$$

Thể tích của ô mạng cơ sở: $V_{TT} = a^3$

⇒ Phần trăm thể tích của tế bào bị chiếm bởi các nguyên tử là:

$$\frac{V_{NT}}{V_{TT}}.100\% = \frac{\sqrt{2}\pi.a^3}{6a^3}.100\% = 74\%$$

b) Khối lượng riêng của nguyên tố X:

$$d = \frac{4m_{NT}}{V_{TT}} = \frac{4.M_X}{a^3.N_A}$$

$$\Rightarrow M_X = \frac{a^3.N_A.d}{4} = \frac{(3,62.10^{-8})^3.8,92.6,022.10^{23}}{4} = 64\,(Cu)$$

11.

a) Số nguyên tử trong một ô mạng cơ sở là: $8.\frac{1}{8} + 6.\frac{1}{2} + 4 = 8$ (nguyên tử)

Xét một hình lập phương con bất kì có tâm là nguyên tử cacbon (chẳng hạn hình lập phương con 1). Theo qui ước nguyên tử ở tâm của hình lập phương con tiếp xúc với 4 nguyên tử ở đỉnh của hình này và chúng được coi là có dạng hình cầu.

Ta có: $AC = 4r = \sqrt{AB^2 + BC^2} = \sqrt{(\frac{a\sqrt{2}}{2})^2 + (\frac{a}{2})^2} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \Rightarrow r = \frac{a\sqrt{3}}{8}$

- Thể tích của 8 nguyên tử: $V_{NT} = 8.\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{32\pi}{3}.(\frac{a\sqrt{3}}{8})^3 = \frac{\sqrt{3}\pi a^3}{16}$

- Thể tích của một ô mạng cơ sở: $V_{TT} = a^3$

$\Rightarrow$ Độ đặc khít của mạng tinh thể kim cương:

$$\frac{V_{NT}}{V_{TT}}.100\% = \frac{\frac{\pi a^3\sqrt{3}}{16}}{a^3}.100\% = \frac{\sqrt{3}.3{,}14}{16}.100\% = 34\%$$

b) Khối lượng của 1 ô mạng cơ sở là: $m_{NT} = \frac{8M_C}{N_A}$ (gam)

$\Rightarrow$ Khối lượng riêng của X:

$$d = \frac{m_{NT}}{V_{TT}} = \frac{8M_C}{a^3.N_A} = \frac{8.12}{(3{,}567.10^{-8})^3.6{,}022.10^{23}} = 3{,}51\,(gam/cm^3)$$

12. Theo hình vẽ ta thấy đường chéo mặt bên AC = 4r của Cu

Mặt khác, $AC = a\sqrt{2}$ (a là cạnh hình vuông hay còn gọi là hằng số mạng) nên

$$a = \frac{AC}{\sqrt{2}} = \frac{4\,r_{Cu}}{\sqrt{2}} = \frac{4\ .\ 1{,}28\,\overset{0}{A}}{\sqrt{2}} = 3{,}63\ \text{Å}$$

* Khoảng cách ngắn nhất giữa 2 tâm của 2 nguyên tử = $\frac{AC}{2}$ = 2,55 Å

* Một tế bào cơ sở của Cu chứa $8.\frac{1}{8} + 6.\frac{1}{2} = 4$ nguyên tử Cu.

1mol Cu có khối lượng = 64 gam , thể tích 1mol = $\frac{a^3\ .\ 6{,}023\ .\ 10^{23}}{4}$

(1 Å = 10^{-8}cm) nên $d = \frac{64\ .\ 4}{6{,}023\ .\ 10^{23}.(3{,}63.10^{-8})^3} = 8{,}88\ g/cm^3$

13. Ở 293K sắt tồn tại ở dạng Fe_α với cấu lập phương tâm khối.

Mỗi tế bào cơ sở có chứa 2 nguyên tử Fe. Do đó:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{2x55{,}847}{6{,}022.10^{23}xa^3} = 7{,}874 \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{2x55{,}847}{6{,}022.10^{23}.7{,}874}} = 2{,}867.10^{-8}\ cm$$

Đường chéo của hình lập phương có độ dài = 4r = $a\sqrt{3}$

$\Rightarrow r = \dfrac{a\sqrt{3}}{4} = 1{,}241.10^{-8}$ cm = $1{,}241 A^0$

b) Ở 1250K sắt tồn tại ở dạng Fe_γ có cấu trúc lập phương tâm diện. Khi đó đường cheó của một hình vuông = $a'\sqrt{2} = 4r$

$\Rightarrow a' = \dfrac{4r}{\sqrt{2}} = \dfrac{4.1{,}241}{\sqrt{2}} = 3{,}511\ A^0 = 3{,}511.10^{-8}$ cm

• Mỗi tế bào cơ sở có chứa 4 nguyên tử Fe_γ.

Vậy khối lượng riêng của Fe ở 1250K là:

$$d' = \frac{m}{V'} = \frac{4.55{,}847}{6{,}022.10^{23}.(3{,}511.10^{-8})^3} = 8{,}572 \text{ gam/cm}^3$$

c) Trong 100 gam martensite có:

4,3 gam C tức là có: $\dfrac{4{,}3}{12{,}011} = 0{,}36$ mol C

(100 - 4,3) = 95,7 gam Fe tức là có: $\dfrac{95{,}7}{55{,}847} = 1{,}71$ mol Fe

Điều có nghĩa là ứng với 1 mol nguyên Fe có: $\dfrac{0{,}36}{1{,}71} = 0{,}21$ mol nguyên tử C.

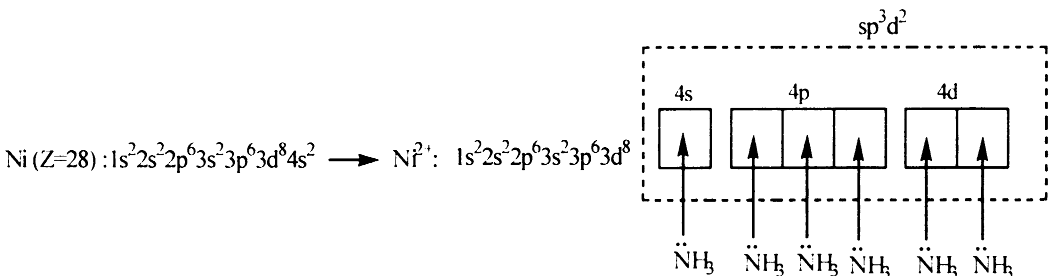
Mỗi tế bào sơ đẳng của Fe_α có chứa 2 nguyên tử Fe tức là trung bình có chứa 2 x 0,21 = 0,42 nguyên tử C.

Vì nguyên tử không chia rẽ nên một cách hợp lý hơn ta nói cứ 12 tế bào sơ đẳng có 0,42x12 = 5 nguyên tử C.

d) Ta có: $m = \dfrac{2.55{,}847 + 12{,}011 \text{x} 0{,}42}{6{,}022.10^{23}} = 1{,}938.10^{-22}$ gam

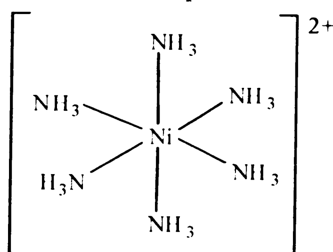
$$\Rightarrow d = \frac{m}{V} = \frac{1{,}938.10^{-22}}{(2{,}867.10^{-8})^3} = 8{,}228 \text{ (gam/cm}^3\text{)}$$

14. a)



Nguyên tử trung tâm Ni lai hoá sp^3d^2 với cấu trúc bát diện đều.

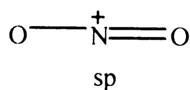
Khi hình thành cation phức $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ có sự tạo thành 6 liên kết $\sigma_{cho-nhận}$ giữa 6 AO lai hoá trống với 6 phối tử NH_3 chứa 6 cặp electron chưa tham gia liên kết.



Vì lai hoá ngoài nên Ni^{2+} có 2electron độc thân trên phân lớp 3d

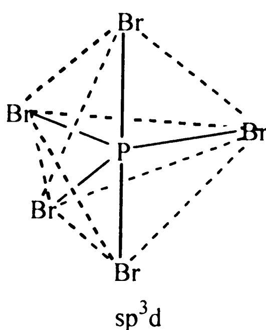
$\Rightarrow$ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ là ion phức thuận từ.

b)



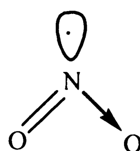
sp

Dạng đường thẳng



sp^3d

Dạng chóp tam giác

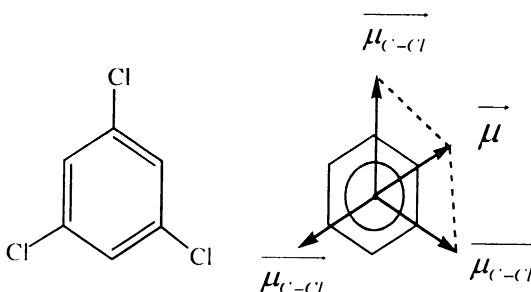


sp^2

Dạng góc

15. Do có liên kết cầu Hidro nên nước đá có cấu trúc đặc biệt (các nguyên tử oxi nằm ở tâm và 4 đỉnh của 1 tứ diện đều). Mỗi nguyên tử H liên kết với chính 1 nguyên tử oxi và liên kết cầu hidro với 1 nguyên tử oxi khác. Cấu trúc này xốp nên tỉ khối nhỏ. Khi tan thành nước lỏng, cấu trúc này bị phá vỡ nên thể tích giảm $\Rightarrow$ tỉ khối tăng lên.

16. Momen lưỡng cực của một phân tử là tổng vectơ của



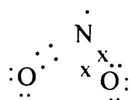
các momen lưỡng cực của các obital phân tử khác nhau. Các MO phải xét ở đây là các MO của các liên kết C–Cl. Do tính đối xứng, đồng phân có momen lưỡng cực = 0 là 1,3,5-triclobenzen.

Đồng phân có momen lưỡng cực lớn nhất là 1,2,3-triclobenzen. Momen lưỡng cực này $\mu = 3,2D$

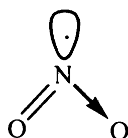
17. Một phần vì năng lượng liên kết H — F rất lớn, một phần vì khi tan trong nước ion F^- tương tác với phân tử HF tạo ra ion phức HF_2^- . Do 1 phần phân tử HF liên kết tạo ra HF_2^- nên hàm lượng tương đối của ion H_3O^+ không lớn ⇒ HF có tính axit yếu. Đồng thời dung dịch HF có các ion dạng HF_2^-, $H_2F_3^-$, $H_3F_4^-$ ...khi trung hòa tạo ra các muối axit như KHF_2, KH_2F_3 ...

18. Để có được cơ cấu bền vững hơn ở trạng thái không nước, $AlCl_3$ có khuynh hướng dime hoá, do hiệu ứng lập thể mà phân tử BCl_3 không có khuynh hướng này. Vì kích thước của nguyên tử B quá nhỏ nên sự có mặt của 4 nguyên tử clo có thể tích tương đối lớn, quanh nó sẽ gây ra tương tác đẩy nhau lớn làm cho phân tử không bền vững.

19. a) .



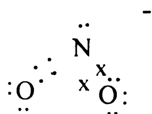
Công thức electron



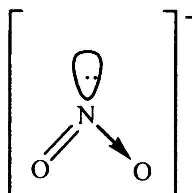
Công thức cấu tạo

N lai hoá sp^2

Dạng góc



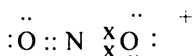
Công thức electron



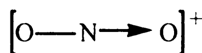
Công thức cấu tạo

N lai hoá sp^2

Dạng góc



Công thức electron



Công thức cấu tạo

N lai hoá sp

Dạng thẳng

b) NF_3 có N lai hóa sp^3 (dạng tháp), còn BF_3 có B lai hóa sp^2 trong đó có một phần liên kết π cho tạo bởi xen phủ AOp chưa liên kết của F với AOp còn trống của B ⇒ liên kết B–F bền hơn nên năng lượng liên kết của BF_3 lớn hơn so với của NF_3.

c) - Độ âm điện lớn của F làm giảm tính bazơ của N trong NF_3.

- NH_3 có t^0 sôi > t^0 sôi của NF_3 do NH_3 có liên kết H liên phân tử.

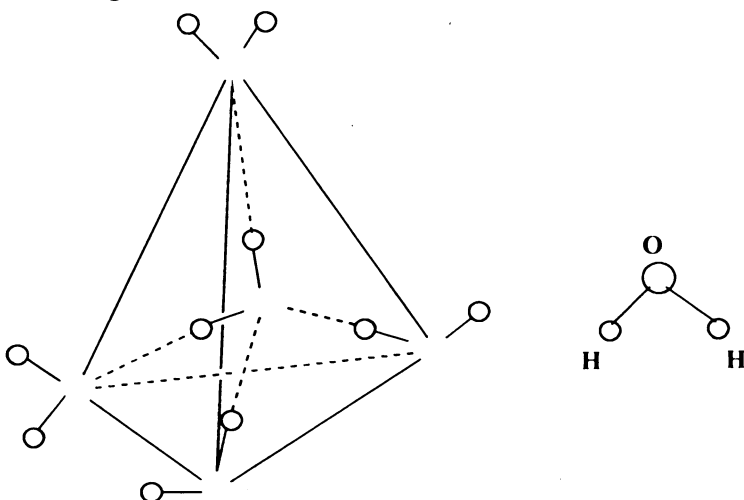
- Trong NF_3 đôi electron không liên kết tạo momen lưỡng cực theo chiều ngược lại với chiều momen lưỡng cực chung của các liên kết N–F (do độ âm điện của F > N) ⇒ các momen lưỡng cực triệt tiêu nhau nên μ nhỏ ≈ 0. Còn trong NH_3 momen lưỡng cực của đôi electron không liên kết cùng hướng với momen lưỡng cực chung của các liên kết N–H (do độ âm điện của N > H).

20. a) Cặp electron chưa liên kết đẩy mạnh hơn cặp electron đã liên kết.

b) Khi độ âm điện của nguyên tử trung tâm giảm (hoặc khi độ âm điện của phối tử tăng) thì các cặp electron của liên kết bị đẩy nhiều về phía các nguyên tử liên kết nên chúng chỉ cần một khoảng không gian nhỏ chung quanh nguyên tử trung tâm.

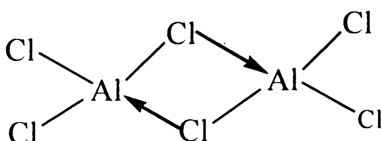
c) Giải thích tương tự ý b.

21. Do có liên kết cầu Hidro nên nước đá có cấu trúc đặc biệt (các nguyên tử oxi nằm ở tâm và 4 đỉnh của 1 tứ diện đều). Mỗi nguyên tử H liên kết với chính 1 nguyên tử oxi và liên kết cầu hidro với 1 nguyên tử oxi khác. Cấu trúc này xốp nên tỉ khối nhỏ. Khi tan thành nước lỏng, cấu trúc này bị phá vỡ nên thể tích giảm ⇒ tỉ khối tăng lên.

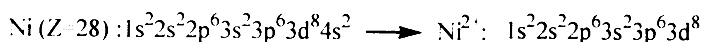


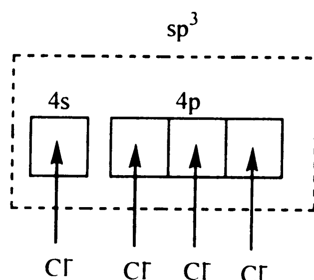
Mô hình mạng tinh thể nước đá

22. Để có được cơ cấu bền vững hơn ở trạng thái không nước, $AlCl_3$ có khuynh hướng dime hoá, do hiệu ứng lập thể mà phân tử BCl_3 không có khuynh hướng này. Vì kích thước của nguyên tử B quá nhỏ nên sự có mặt của 4 nguyên tử clo có thể tích tương đối lớn, quanh nó sẽ gây ra tương tác đẩy nhau lớn làm cho phân tử không bền vững.

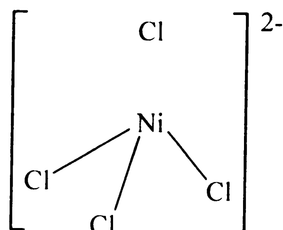


23. • $[NiCl_4]^{2-}$:


$Ni\ (Z = 28): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2 \longrightarrow Ni^{2+}:\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$



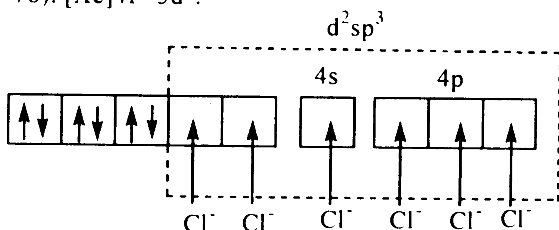
Ion trung tâm Ni^{2+} lai hoá sp^3 với cấu trúc tứ diện đều. Khi hình thành anion $[NiCl_4]^{2-}$ có sự tạo thành 4 liên kết $\sigma_{cho\text{-}nhận}$ giữa 4 $AO_{sp}{}^3$ lai hoá trống với 4 phối tử Cl^- chứa cặp electron chưa tham gia liên kết.



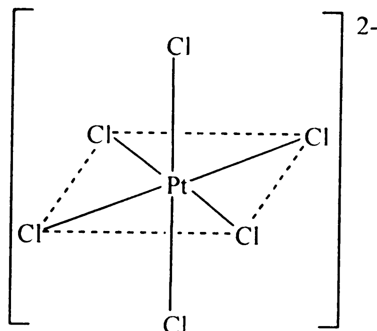
Vì lai hoá ngoài nên Ni^{2+} có 2electron độc thân trên phân lớp 3d ⇒ $[NiCl_4]^{2-}$ là ion phức thuận từ.

• Anion $[PtCl_6]^{2-}$:


$Pt\ (Z = 78): [Xe]4f^{14}5d^9 6s^1 \longrightarrow Pt^{4+}\ (Z = 78): [Xe]4f^{14}5d^6$:



Ion trung tâm Pt^{4+} lai hoá d^2sp^3 với cấu trúc bát diện đều. Khi hình thành anion $[PtCl_6]^{2-}$ có sự tạo thành 6 liên kết $\sigma_{cho\text{-}nhận}$ giữa 6 $AO_{d^2sp^3}$ lai hoá trống với 6 phối tử Cl^- chứa cặp electron chưa tham gia liên kết.

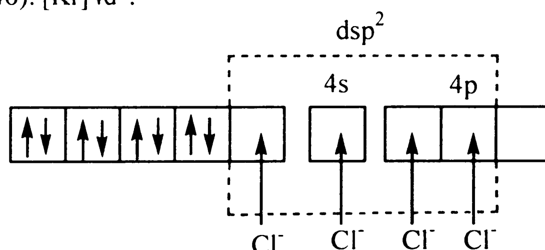


Vì lai hoá trong nên Pt^{4+} không có electron độc thân trên phân lớp 3d

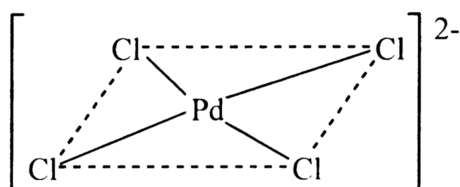
$\Rightarrow [PtCl_6]^{2-}$ là ion phức nghịch từ.

• $[PdCl_4]^{2-}$:

Pd (Z = 46): $[Kr]4d^{10}5s^0$ ⟶ Pd^{2+} (Z = 46): $[Kr]4d^8$:



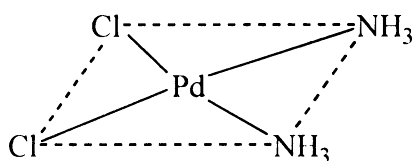
Ion trung tâm Pd^{2+} lai hoá dsp^2 với cấu trúc vuông phẳng. Khi hình thành anion $[PdCl_4]^{2-}$ có sự tạo thành 4 liên kết $\sigma_{cho\text{-}nhận}$ giữa 4 $AO_{dsp}{}^2$ lai hoá trống với 4 phối tử Cl^- chứa cặp electron chưa tham gia liên kết.



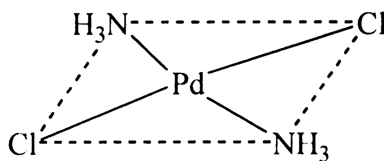
Vì lai hoá trong nên Pd^{2+} không có electron độc thân trên phân lớp 3d

$\Rightarrow [PdCl_4]^{2-}$ là ion phức nghịch từ.

Cũng như $[PdCl_4]^{2-}$, phức $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ có cấu trúc vuông phẳng. Tuy nhiên do hai phối tử khác nhau nên có 2 cấu hình hình học.

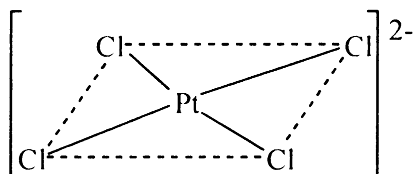


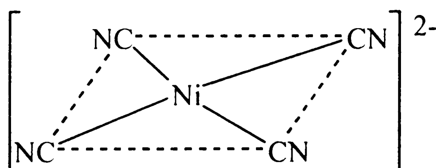
Cis-điclorođiaminpalađi (II)



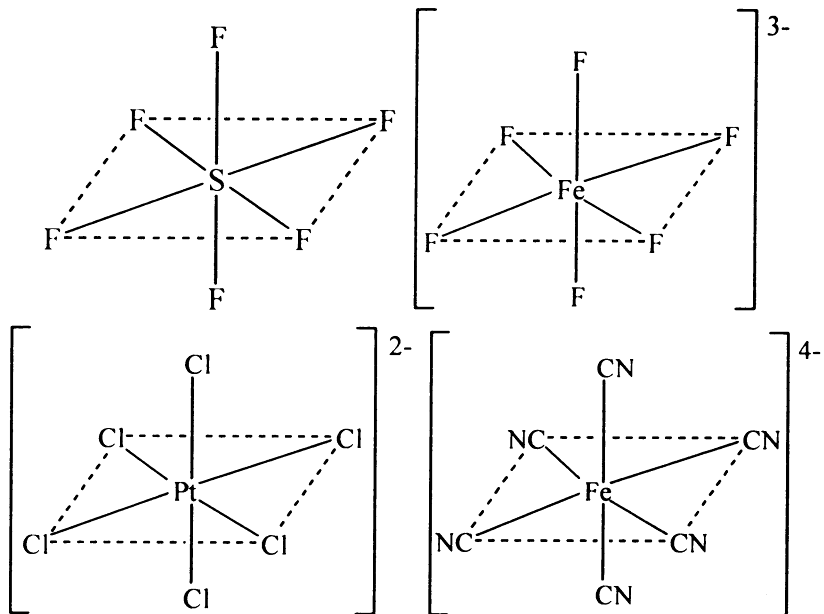
Transs-điclorođiaminpalađi (II)

24. • $[PtCl_4]^{2-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$ lai hóa dsp^2 nên đều có 4 cặp e liên kết và có cấu trúc vuông phẳng.





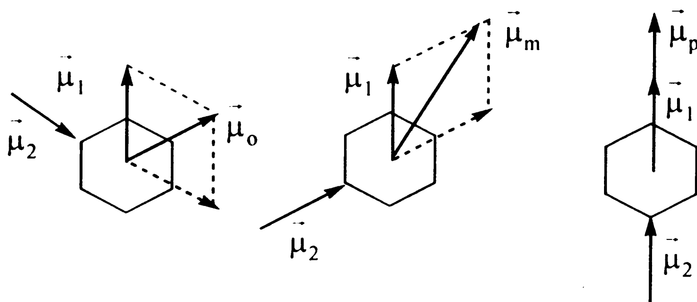
• SF_6, $[FeF_6]^{3-}$ lai hóa sp^3d^2 và $PtCl_6{}^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ lai hóa d^2sp^3 nên đều có 6 cặp electron liên kết và có cấu trúc bát diện đều.



25. a) So với S thì O có độ âm điện lớn hơn. Vì vậy liên kết cầu nối hiđrô giữa các phân tử H_2O mạnh hơn. Nước ở trạng thái tập hợp nhiều phân tử nên có nhiệt độ sôi cao hơn.

b) NH_3 tạo với H_2O thành ion NH_4^+ và ion OH^-, vì giữa các nhóm OH^- và ion NH_4^+ ngoài tương tác tĩnh điện còn có liên kết cầu nối hiđrô nên nồng độ ion OH^- tự do nhỏ, do đó dung dịch NH_3 có tính bazơ yếu hơn (vì không có liên kết cầu nối nên NH_4OH là những bazơ mạnh gần tương đương với hiđroxit kiềm).

26. Cần hiểu μ_1 hướng từ trong ra ngoài, còn μ_2 ngược lại.



$\mu_0^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 - 2\mu_1\mu_2\cos60^0 = \mu_1^2 + \mu_2^2 - \mu_1\mu_2 = 2,45 \Rightarrow \mu_0 = \sqrt{2,45} = 1,56D$

$\mu_m^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 - 2\mu_1\mu_2\cos120^0 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_1\mu_2 = 7,35$

$\Rightarrow \mu_m = \sqrt{7,35} = 2,71D$

$\Rightarrow \mu_P = \mu_1 + \mu_2 = 1,53 + 1,6 = 3,13D$

27. a) Nguyên tử P trong PCl_5 và PBr_5 đều ở trạng thái kích thích, lai hóa sp^3d $\Rightarrow$ phân tử có cấu trúc lưỡng tháp tam giác (hai liên kết trục dài hơn các liên kết xích đạo). Nguyên tử P trong $[PCl_6]^-$ ở trạng thái kích thích (lai hoá sp^3d^2) $\Rightarrow$ có cấu trúc bát diện.

b) Không có quá trình $PBr_5 + Br^- \rightarrow PBr_6^-$ do yếu tố lập thể

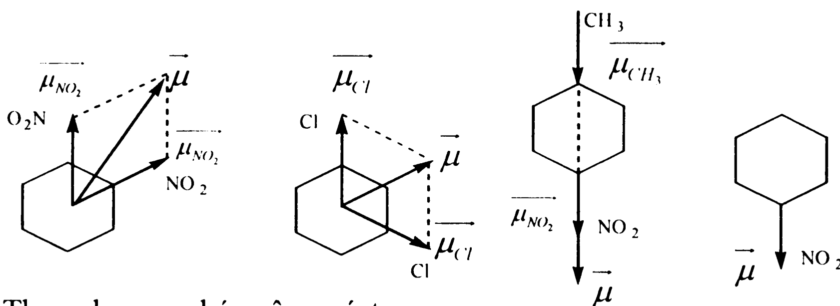
28. Nhận xét: O trong H_2O lai hóa sp^3. Hg trong $HgCl_2$ ở trạng thá kích thích, lai hóa sp và trong CO_2 có liên kết C = O, còn trong CO có liên kết C ≡ O.

- *Trường hợp 1:* ΔH_2 nhỏ hơn ΔH_1 không đáng kể vì năng lượng thoát ra (khi nguyên tử O chuyển từ trạng thái lai hóa sang trạng thái không lai hóa) bù trừ không đáng kể năng lượng cần để phá vỡ liên kết O – H .

- *Trường hợp 2:* ΔH_2 nhỏ hơn ΔH_1 rất nhiều vì khi phá vỡ liên kết Hg – Cl thứ 2 (nguyên tử Hg chuyển từ trạng thái sp sang trạng thái s^2) năng lượng thoát ra khá lớn, bù trừ đáng kể năng lượng cần để phá vỡ liên kết thư 2 này.

- *Trường hợp 3:* ΔH_2 lại lớn hơn ΔH_1 rất nhiều vì ΔH_1 là năng lượng cần để phá vỡ liên kết đôi C = O, còn ΔH_2 là năng lượng cần để phá vỡ liên kết ba C ≡ O.

29.



Theo phương pháp cộng véctơ:

$$\vec{\mu}^2 = \vec{\mu}_1^{\,2} + \vec{\mu}_2^{\,2} + 2\vec{\mu}_1 . \vec{\mu}_2 \cos\theta \text{ hay } \mu = \sqrt{\vec{\mu}_1^{\,2} + \vec{\mu}_2^{\,2} + 2\vec{\mu}_1.\vec{\mu}_2.cos\theta}$$

*Trường hợp phân tử có 2 nhóm thế như nhau ($\mu_1 = \mu_2$) thì ta có:

$$\vec{\mu}^2 = 2\vec{\mu}_1^{\,2}(1 + \cos\theta) = 4\vec{\mu}_1^{\,2}\cos^2\frac{\theta}{2} \text{ hay } \mu = 2\mu_1\cos\frac{\theta}{2}$$

Vậy:

- 1,2 – đinitrobenzen có $\theta = \frac{\pi}{3} = 60^0$ thì $6,6 = 2\mu_{NO_2}.\cos\frac{60}{2} \Rightarrow \mu_{NO_2} = 3,8$ D
- 1,3 – điclobenzen có $\theta = 2\frac{\pi}{3} = 120^0$ thì $1,5 = 2\mu_{Cl}.\cos\frac{120}{2} \Rightarrow \mu_{Cl} = 1,5$ D

* Trường hợp phân tử có 2 nhóm thế khác nhau ($\mu_1 \neq \mu_2$) như p – nitrotoluen thì: $\theta = 180^0$ và $\vec{\mu}_{NO_2}$ và $\vec{\mu}_{CH_3}$ có hướng ngược nhau, $\vec{\mu}_{NO_2}$ hướng từ trong ra ngoài còn $\vec{\mu}_{CH_3}$ lại hướng từ ngoài vào trong.

Theo phép cộng vectơ: $\vec{\mu} = \overrightarrow{\mu_{NO_2}} + \overrightarrow{\mu_{CH_3}}$

Hay: 4,4 = 3,8 – μ_{CH_3} ⇒ μ_{CH_3} = 3,8 + 4,4 = 8,2 D

30. - Do tương tác giữa Ni^{2+} và phối tử CN^- khá mạnh nên 2e độc thân ở AO_{3d} được ghép đôi (xuất hiện 1 ô trống ở AO_{3d}). Các AO trống này sẽ nhận cặp electron tự do của phối tử CN^- để tạo phức, các AO này đã bị lai hoá dsp^2 ⇒ các electron đã ghép đôi nên phức nghịch từ và có dạng vuông phẳng.

- Do ion Cl^- có bán kính lớn, tương tác với ion trung tâm yếu nên 2 electron độc thân ở AO_{3d} vẫn giữ nguyên. Các cặp electron tự do của phối tử Cl^- sẽ chiếm các AO trống ở 4s và 4p để tạo phức, các AO này đã lai hoá sp^3 ⇒ số electron độc thân vẫn giữ nguyên nên phức thuận từ và có dạng tứ diện.

31. Sở dĩ độ dài liên kết hiđro và năng lượng hình thành khác nhau là do chúng ở trong các dung môi có trạng thái lai hoá khác nhau. Trong H_2O thì oxi ở trạng thái lai hoá sp^3, còn trong axit cacboxylic thì C ở trạng thái lai hoá sp^2. Mà lai hoá sp^2 có độ âm điện lớn hơn sp^3 nên độ dài liên kết ngắn hơn và năng lượng toả ra khi hình thành liên kết lớn hơn.

32. • SF_4: (AX_4E) ; lai hóa sp^3d; hình *dạng cái bập bênh*; $\mu \neq 0$; 1 đôi electron không liên kết được phân bố trong mặt phẳng ⇒ kết quả tạo ra hình cái bập bênh

• $HClO_2$: (AX_3E_2) lai hóa sp^3d; hình *dạng chữ T*; $\mu \neq 0$; 2 đôi electron riêng được phân bố trong mặt phẳng, 3 đôi electron liên kết tạo ra 3 liên kết A – X sắp xếp thành hình chữ T.

• HClO: (AX_2E_3) lai hóa sp^3d ; hình *dạng đường thẳng*; $\mu \neq 0$; 3 đôi electron riêng được phân bố trong mặt phẳng, còn 2 đôi electron liên kết tạo 2 liên kết A – X được phân bố trên trục vuông góc với mặt phẳng trên. Hai liên kết A – X nằm trên đường thẳng nên phân tử có dạng đường thẳng.

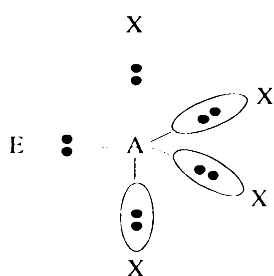
• ICl_4^-: (AX_4E_2) ; hình *dạng vuông phẳng*; $\mu = 0$; theo mô hình sức đẩy cặp electron trong vỏ hóa trị: 2 đôi electron riêng được phân bố trans- so với nhau. Do đó 4 cặp lectron liên kết tạo 4 liên kết A – X trong mặt phẳng ⇒ phân tử có dạng vuông phẳng.

• IF_7: (AX_7), lai hóa sp^3d^3, *dạng lưỡng chóp ngũ giác* ; $\mu \neq 0$.

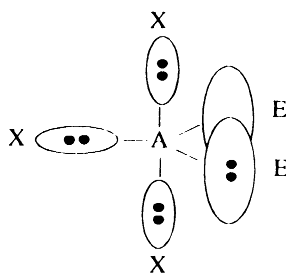
• BrF_5: (AX_5E) lai hóa sp^3d^2, hình *dạng tháp vuông*, $\mu \neq 0$; 5 đôi lectron liên kết được phân bố 4 đôi trong mặt phẳng và một đôi trên trục tạo ra hình dạng tháp vuông. Một đôi e không liên kết được phân bố phía còn lại của trục. Do sự biến dạng như vậy nên độ dài liên kết ngang và trục không tương đương hình học.

• HNO_3: (AX_3) lai hóa sp^2, hình tam giác phẳng, $\mu \neq 0$; 3 đôi lectron được phân bố trên mặt phẳng là 3 đỉnh của tam giác đều.

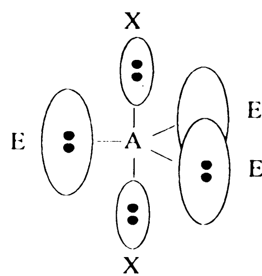
• C_2H_6: (AX_4) lai hóa sp^3, hình tứ diện, $\mu \neq 0$; 4 đôi electron được phân bố trên 4 đỉnh của tứ diện đều, tâm tứ diện là A.



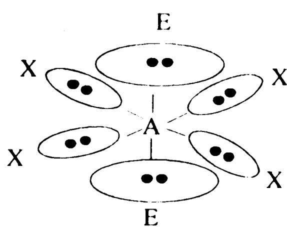
(AX_4E)



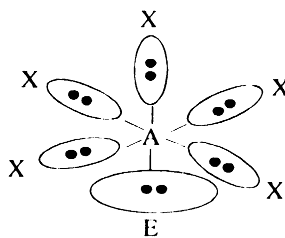
(AX_3E_2)



(AX_2E_3)



(AX_4E_2)



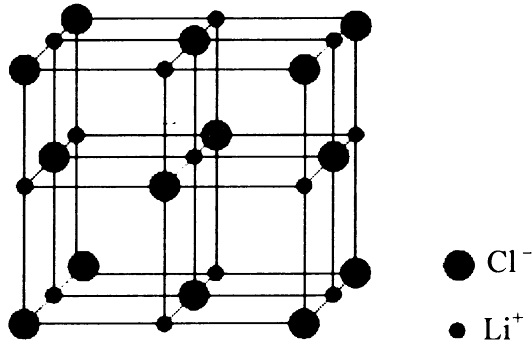
(AX_5E)

33.

Cấu tử	Trạng thái lai hoá	Số electron không liên kết	Dạng hình học
ClO^-	sp^3	3 cặp	Thẳng
ClO_2^-	sp^3	2 cặp	Góc
ClO_3^-	sp^3	1 cặp	Chóp tam giác
ClO_4^-	sp^3	0	

Độ bền của $ClO^- < ClO_2^- < ClO_3^- < ClO_4^-$

34. a)



b) Mỗi loại ion tạo ra một mạng lập phương tâm diện. Hai mạng đó lồng vào nhau, khoảng cách hai mạng là a/2.

Gọi d là đường chéo một mặt, ta có $d^2 = 2a^2 \Rightarrow d = a\sqrt{2}$

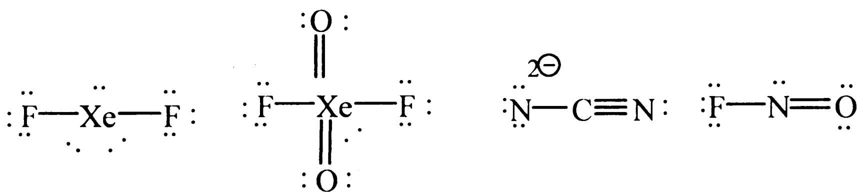
Giả thiết ion Li^+ nhỏ đến mức có thể xảy ra tiếp xúc anion-anion và ion Li^+ được xếp khít vào khe giữa các ion Cl^-, ta có $d = 4r_{Cl^-}$

$$\Rightarrow 4r_{Cl^-} = a\sqrt{2} \Rightarrow r_{Cl^-} = \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{5{,}14.10^{-10}.\sqrt{2}}{4} = 1{,}82.10^{-10}\ (m)$$

Xét một cạnh a: $a = 2r_{Cl^-} + 2r_{Li^+}$

$$\Rightarrow r_{Li^+} = \frac{a - 2r_{Cl^-}}{2} = \frac{5{,}14.10^{-10} - 2.1{,}82.10^{-10}}{2} = 0{,}75.10^{-10}\ (m)$$

36. Công thức Lewis:



Cấu trúc hình học:

XeF_2: thẳng

XeO_2F_2: ván bập bênh

$(CN_2)^{2-}$: thẳng

NFO: gấp khúc

Kiểu lai hoá của nguyên tử trung tâm Xe:

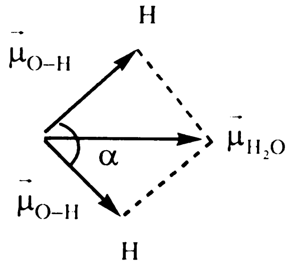
XeF_2: Xe lai hoá sp^3d

XeO_2F_2: Xe lai hoá sp^3d

$(CN_2)^{2-}$: C lai hoá sp

NFO: N lai hoá sp^2

37. Ta có:



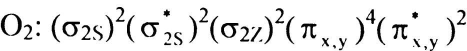
$$\mu_{H_2O} = 2\mu_{O-H}\cos\frac{\alpha}{2} \Rightarrow \mu_{O-H} = \frac{\mu_{H_2O}}{2\cos\frac{\alpha}{2}} \Rightarrow \mu_{O-H} = \frac{1,85}{2\cos(52,25^0)} = 1,51D$$

$$\mu_{O-H}(lt) = |q|.d_{O-H} = 1,6.10^{-19}.0,0957.10^{-9} = 1,5312.10^{-29}\ (cm) = 4,6D$$

$$\delta(\%) = \frac{\mu_{tn}}{\mu_{lt}}.100\% = \frac{1,51}{4,6}.100\% = 32,8\%$$

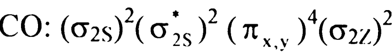
38. Giản đồ các MO của CO và O_2 (bạn đọc tự vẽ)

Cấu hình electron:



O_2: $(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2(\sigma_{2Z})^2(\pi_{x,y})^4(\pi^*_{x,y})^2$

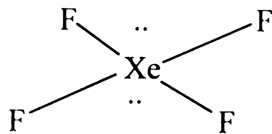
Độ bội liên kết = $\frac{8-4}{2} = 2$; thuận từ (S=1)

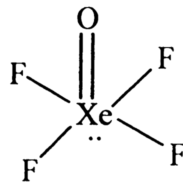


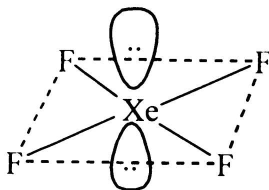
CO: $(\sigma_{2S})^2(\sigma^*_{2S})^2(\pi_{x,y})^4(\sigma_{2Z})^2$

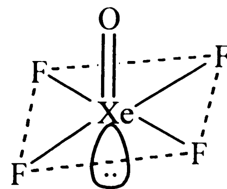
Độ bội liên kết = $\frac{8-2}{2} = 3$; nghịch từ (S = 0)

39. Công thức Lewis



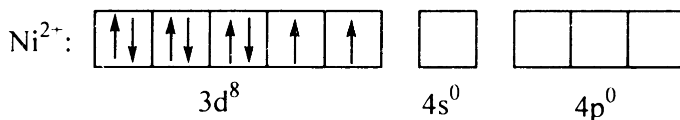




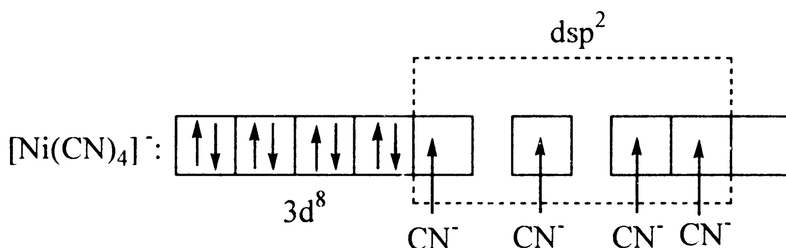


Vuông phẳng (sp^3d^2) Tháp tứ giác (sp^3d)

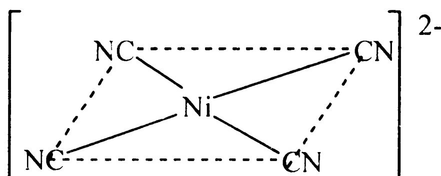
40. Ni: $3d^8 4s^2 \Rightarrow Ni^{2+}: 3d^8$



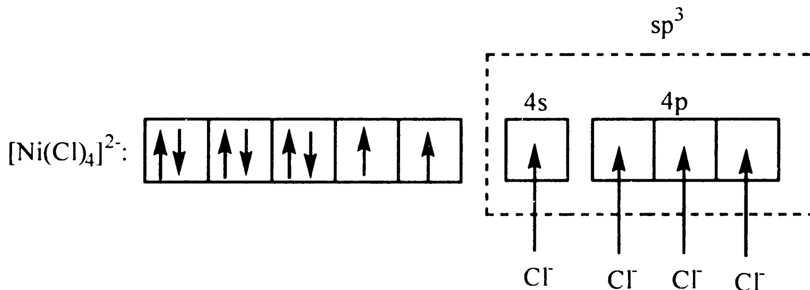
• Phức $[Ni(CN)_4]^{2-}$: CN^- là phối tử trường mạnh ⇒ dồn electron d ⇒ tạo phức vuông phẳng với Ni^{2+} lai hoá dsp^2. Phức spin thấp (S = 0). Nghịch từ.



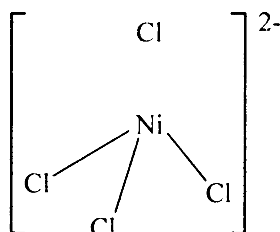
⇒ Công thức cấu tạo:



• $[NiCl_4]^{2-}$:

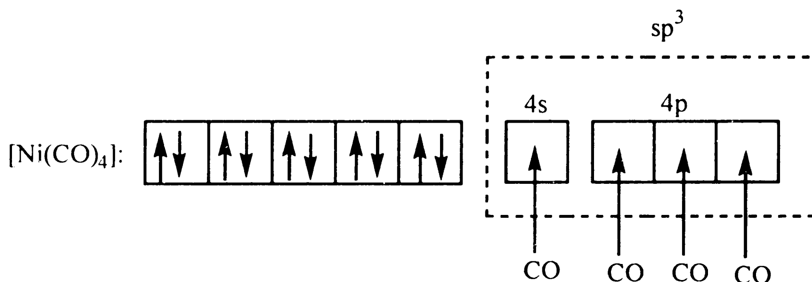


Ion trung tâm Ni^{2+} lai hoá sp^3 với cấu trúc tứ diện đều. Khi hình thành anion $[NiCl_4]^{2-}$ có sự tạo thành 4 liên kết $\sigma_{cho\text{-}nhận}$ giữa 4 AO_{sp^3} lai hoá trống với 4 phối tử Cl^- chứa cặp electron chưa tham gia liên kết.

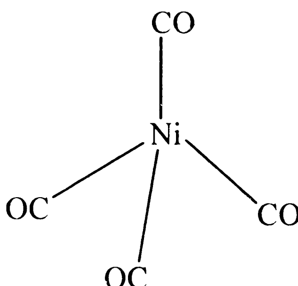


Vì lai hoá ngoài nên Ni^{2+} có 2 electron độc thân trên phân lớp 3d ⇒ $[NiCl_4]^{2-}$ là ion phức thuận từ.

• $[Ni(CO)_4]$: Co là phối tử trường mạnh ⇒ dồn electron 4s vào 3d ⇒ tạo obitan 4s, 4p trống ⇒ lai hoá sp^3, phức tứ diện. Spin thấp (S = 0). Nghịch từ.



⇒ Công thức cấu tạo:



CHUYÊN ĐỀ 4: PHẢN ỨNG OXI HOÁ – KHỬ

A. LÍ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ

1. Số oxi hoá

Số oxi hoá của một nguyên tố trong phân tử là điện tích của nguyên tử nguyên tố đó trong phân tử, nếu giả định rằng liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử là liên kết ion.

Số oxi hoá được xác định theo các nguyên tắc sau:

• *Qui tắc 1:* Số oxi hoá của nguyên tố trong các đơn chất bằng không. *Thí dụ:* Số oxi hoá của Na, Fe, H_2, N_2, O_2, Cl_2,... đều bằng không.

Qui tắc 2: Trong hầu hết các hợp chất, số oxi hoá của hiđro bằng +1, trừ hiđrua kim loại (NaH, CaH_2,...). Số oxi hoá của oxi bằng -2, trừ trường hợp OF_2 và peoxit (chẳng hạn H_2O_2, Na_2O_2,...). Kim loại luôn có số oxi hoá dương và bằng hoá trị của nó trong hợp chất.

Qui tắc 3: Trong một phân tử, tổng số oxi hoá của các nguyên tố bằng không.

Qui tắc 4: Số oxi hóa của các ion đơn nguyên tử bằng điện tích của ion đó. Trong ion đa nguyên tử, tổng số oxi hoá của các nguyên tố bằng điện tích của ion.

Thí dụ: Tính số oxi hoá của nguyên tố lưu huỳnh trong SO_3, SO_2, H_2SO_4, $NaHSO_3$, SO_4^{2-}.

Đặt x là số oxi hoá của nguyên tố lưu huỳnh trong các hợp chất và ion trên, ta có:

- Trong SO_3: $x + 3.(-2) = 0 \Rightarrow x = +6$
- Trong SO_2: $x + 2(-2) = 0 \Rightarrow x = +4$
- Trong H_2SO_4: $2(+1) + x + 4(-2) = 0 \Rightarrow x = +6$
- Trong $NaHSO_3$: $+1 + 1 + x + 3(-2) = 0 \Rightarrow x = +4$
- Trong SO_4^{2-}: $x + 4(-2) = -2 \Rightarrow x = +6$

Cách ghi số oxi hoá: Số oxi hoá được đặt phía trên kí hiệu của nguyên tố. Ghi dấu trước, số sau: *Thí dụ:* +4 -2   -3 +1   +5 -2



$$\overset{+4}{S}\overset{-2}{O_2};\ \overset{-3}{N}\overset{+1}{H_4^+};\ \overset{+5}{N}\overset{-2}{O_3^-}$$

2. Phản ứng oxi hoá - khử

Chất khử là chất *nhường electron* hay là *chất có số oxi hoá tăng* sau phản ứng. *Chất khử* còn được gọi là *chất bị oxi hoá.*

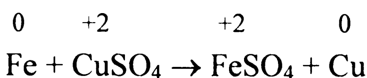
Chất oxi hoá là chất *nhận electron* hay là *chất có số oxi hoá giảm* sau phản ứng. *Chất oxi hoá* còn được gọi là *chất bị khử.*

Sự oxi hóa (quá trình oxi hoá) một chất là *làm cho chất đó nhận electron* hay *làm tăng số oxi hoá* của chất đó.

Sự khử (quá trình khử) một chất là *làm cho chất đó nhận electron* hay *làm giảm số oxi hoá* của chất đó.

Phản ứng oxi hoá - khử là phản ứng hoá học trong đó có sự chuyển electron giữa các chất (nguyên tử, phân tử hoặc ion) phản ứng ; hay phản ứng oxi hoá - khử là phản ứng hoá học trong đó có sự thay đổi số oxi hoá của một số nguyên tố.

Thí dụ:



$$\overset{0}{Fe} + \overset{+2}{Cu}SO_4 \rightarrow \overset{+2}{Fe}SO_4 + \overset{0}{Cu}$$

Chất khử: Fe

Chất oxi hoá: $CuSO_4$

Sự khử: $Cu^{+2} + 2e \rightarrow Cu$

Sự oxi hoá: $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e$

II. CÁC PHƯƠNG PHÁP CÂN BẰNG PHẢN ỨNG OXI HOÁ – KHỬ

1. Nguyên tắc chung

Tổng số electron của chất khử cho bằng tổng số electron của chất oxi hoá nhận, hay nói cách khác, tổng độ tăng số oxi hoá của chất khử bằng tổng độ giảm số oxi hoá của chất oxi hoá.

2. Phương pháp thăng bằng electron

Tiến hành theo 4 bước:

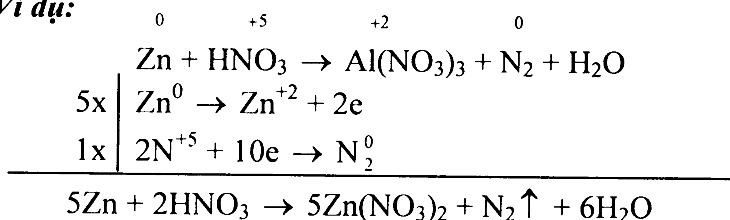
***Bước 1**:* Viết sơ đồ phản ứng, xác định chất oxi hoá, chất khử (dựa vào sự thay đổi số oxi hoá của các nguyên tố).

***Bước 2**:* Viết các nửa phương trình cho nhận electron. Tìm hệ số cân bằng số electron cho – nhận.

***Bước 3**:* Đặt hệ số tìm được từ nửa phương trình cho – nhận electron vào các chất oxi hoá, chất khử tương ứng trong phương trình phản ứng.

***Bước 4**:* Cân bằng chất không tham gia quá trình oxi hoá – khử (nếu có) theo trật tự sau: số nguyên tử kim loại, gốc axit, số phân tử môi trường (axit hoặc kiềm) và cuối cùng là số lượng phân tử nước tạo thành. Kiểm tra kết quả.

Ví dụ:

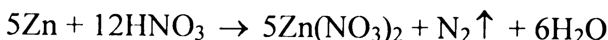


$$\overset{0}{Zn} + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow \overset{+2}{Al}(NO_3)_3 + \overset{0}{N_2} + H_2O$$

$$\begin{array}{r|l} 5\times & Zn^0 \rightarrow Zn^{+2} + 2e \\ 1\times & 2N^{+5} + 10e \rightarrow N_2^0 \end{array}$$

$$5Zn + 2HNO_3 \rightarrow 5Zn(NO_3)_2 + N_2\uparrow + 6H_2O$$

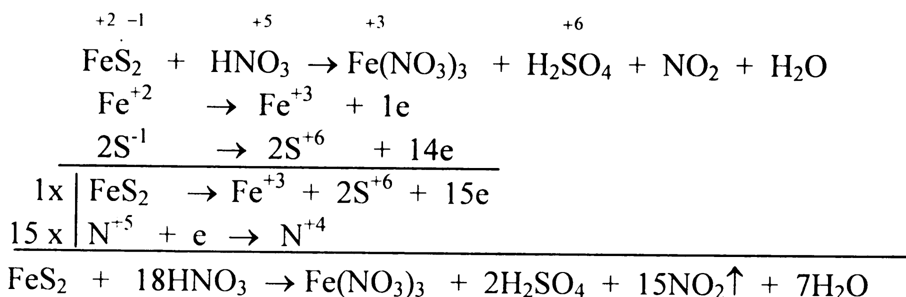
Ta thấy, ngoài 2 phân tử HNO_3 đóng vai trò là chất oxi hoá (bị khử thành 1 phân tử N_2) còn phải đặt thêm vào 10 phân tử HNO_3 (làm nhiệm vụ môi trường) để cung cấp 10 ion NO_3^- liên kết kết với 5 ion Zn^{2+}. Cuối cùng ta có:



$$5Zn + 12HNO_3 \rightarrow 5Zn(NO_3)_2 + N_2\uparrow + 6H_2O$$

Chú ý:

(1) Khi cân bằng, nếu trong 1 phân tử có đồng thời 2 hay 3 nguyên tố đóng vai trò là chất khử thì phải viết đủ các quá trình oxi hoá rồi cộng gộp lại. Nhớ lấy đủ số nguyên tử trong phân tử. Phần còn lại tiến hành như thường lệ.



$$\overset{+2}{Fe}\overset{-1}{S_2} + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow \overset{+3}{Fe}(NO_3)_3 + H_2\overset{+6}{S}O_4 + NO_2 + H_2O$$

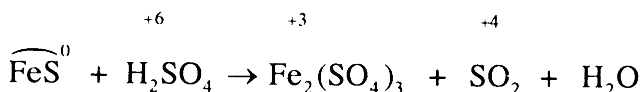
$$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + 1e$$

$$2S^{-1} \rightarrow 2S^{+6} + 14e$$

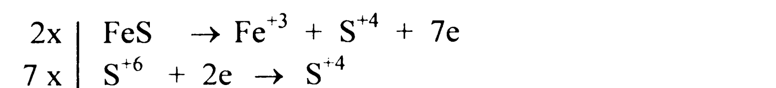
$$\begin{array}{r|l} 1\times & FeS_2 \rightarrow Fe^{+3} + 2S^{+6} + 15e \\ 15\times & N^{+5} + e \rightarrow N^{+4} \end{array}$$

$$FeS_2 + 18HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + 2H_2SO_4 + 15NO_2\uparrow + 7H_2O$$

Hoặc coi phân tử FeS_2 như một đơn chất thì ta có thể bỏ qua gia đoạn cộng gộp quá trình cộng gộp trên. Ví dụ:

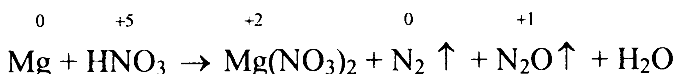


$$\overset{\frown}{FeS}^{0} + H_2\overset{+6}{S}O_4 \rightarrow \overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + \overset{+4}{S}O_2 + H_2O$$

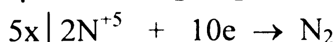


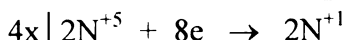


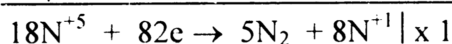
(2) Đối với các phản ứng tạo ra nhiều sản phẩm (của sự oxi hoá hay sự khử) trong đó có nhiều số oxi hoá khác nhau thì có thể viết riêng từng bán phản ứng oxi hoá đối với mỗi sản phẩm khử, rồi viết gộp lại sau khi đã nhân với hệ số tỉ lệ giữa các sản phẩm. Ví dụ:

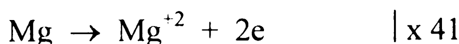


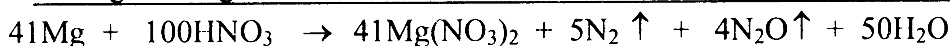
Biết tỉ lệ thể tích: $N_2 : N_2O = 5 : 4$.











(3) Đối với phản ứng oxi hóa – khử có hệ số bằng chữ thì cần xác định đúng sự tăng, giảm số oxi hóa của các nguyên tố.

Ví dụ 1: Cân bằng phản ứng oxi hóa – khử sau:

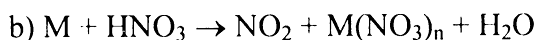
a) $Al + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + N_xO_y + H_2O$

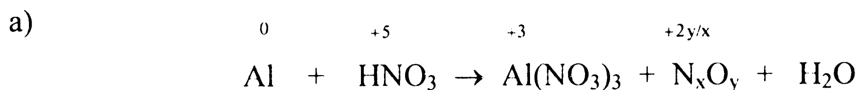
b) $M + HNO_3 \rightarrow NO_2 + M(NO_3)_n + H_2O$

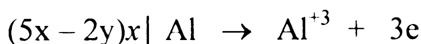
Giải

a)

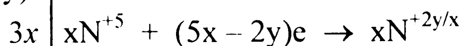


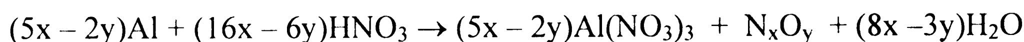


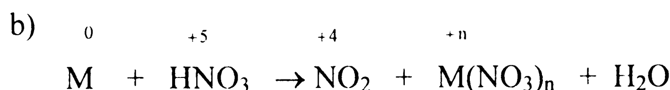


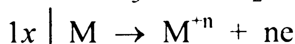


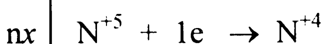
b)

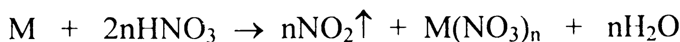




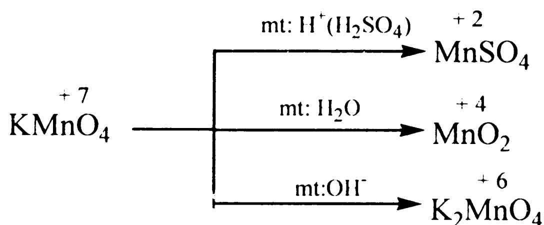


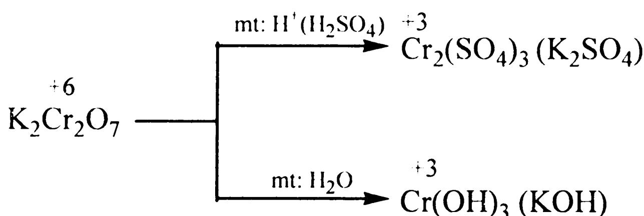


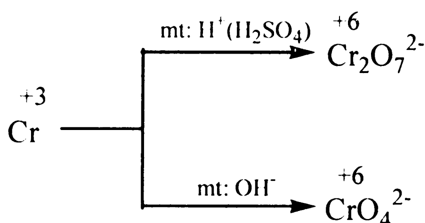


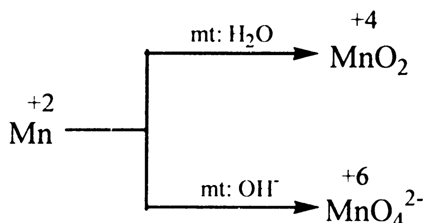


(4) Ảnh hưởng của môi trường: Trong một số chất thì tác nhân oxi hóa, tác nhân khử phụ thuộc vào môi trường tiến hành phản ứng.









Ví dụ 2: Xác định sản phẩm và cân bằng các phản ứng sau theo phương pháp thăng bằng electron:

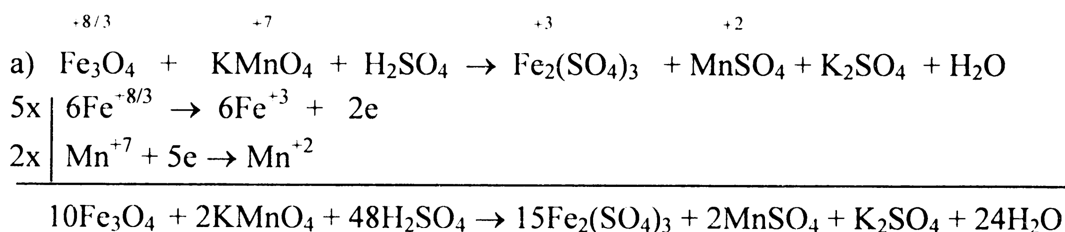

a) $Fe_3O_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$


b) $Fe(OH)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$


c) $FeBr_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$


d) $NaCrO_2 + O_2 + NaOH \rightarrow$

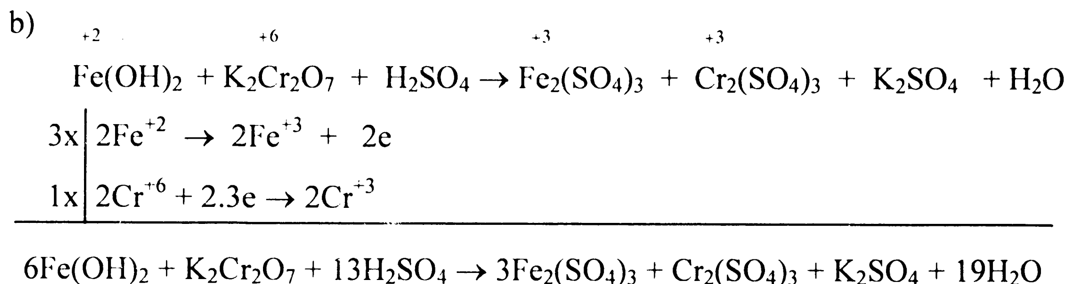
Giải



a) $\overset{+8/3}{Fe_3O_4} + \overset{+7}{KMnO_4} + H_2SO_4 \rightarrow \overset{+3}{Fe_2(SO_4)_3} + \overset{+2}{MnSO_4} + K_2SO_4 + H_2O$

5x	$6Fe^{+8/3} \rightarrow 6Fe^{+3} + 2e$
2x	$Mn^{+7} + 5e \rightarrow Mn^{+2}$

$10Fe_3O_4 + 2KMnO_4 + 48H_2SO_4 \rightarrow 15Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 24H_2O$

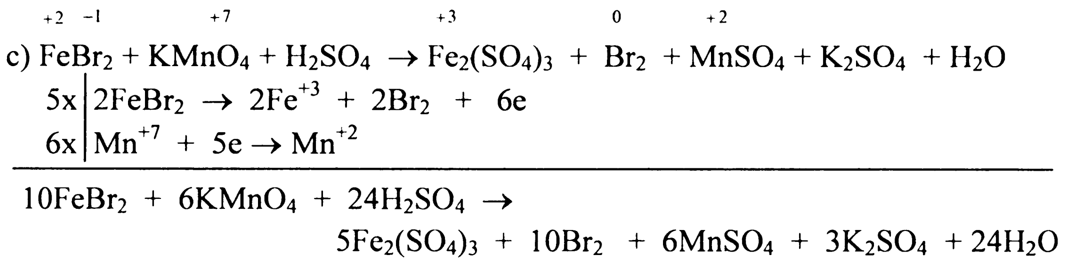


b)

$\overset{+2}{Fe(OH)_2} + \overset{+6}{K_2Cr_2O_7} + H_2SO_4 \rightarrow \overset{+3}{Fe_2(SO_4)_3} + \overset{+3}{Cr_2(SO_4)_3} + K_2SO_4 + H_2O$

3x	$2Fe^{+2} \rightarrow 2Fe^{+3} + 2e$
1x	$2Cr^{+6} + 2.3e \rightarrow 2Cr^{+3}$

$6Fe(OH)_2 + K_2Cr_2O_7 + 13H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 19H_2O$

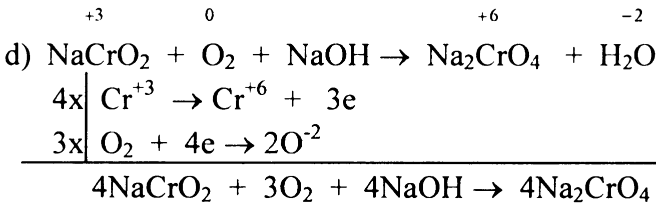


c) $\overset{+2}{Fe}\overset{-1}{Br_2} + K\overset{+7}{Mn}O_4 + H_2SO_4 \rightarrow \overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + \overset{0}{Br_2} + \overset{+2}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

$$\begin{array}{l|l} 5x & 2FeBr_2 \rightarrow 2Fe^{+3} + 2Br_2 + 6e \\ 6x & Mn^{+7} + 5e \rightarrow Mn^{+2} \end{array}$$

$10FeBr_2 + 6KMnO_4 + 24H_2SO_4 \rightarrow$

$5Fe_2(SO_4)_3 + 10Br_2 + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 24H_2O$



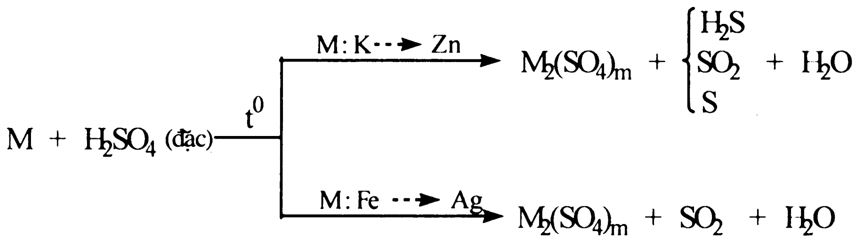
d) $Na\overset{+3}{Cr}O_2 + \overset{0}{O_2} + NaOH \rightarrow Na_2\overset{+6}{Cr}\overset{-2}{O_4} + H_2O$

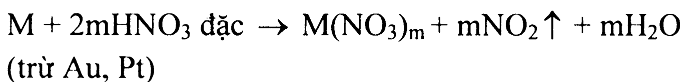
$$\begin{array}{l|l} 4x & Cr^{+3} \rightarrow Cr^{+6} + 3e \\ 3x & O_2 + 4e \rightarrow 2O^{-2} \end{array}$$

$4NaCrO_2 + 3O_2 + 4NaOH \rightarrow 4Na_2CrO_4 + 2H_2O$

• *Oxi hoá kim loại*

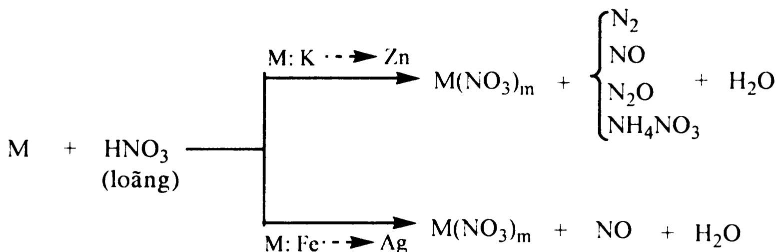
Sản phẩm khử phụ thuộc vào tính khử của kim loại, nồng độ của axit, nhiệt độ tiến hành phản ứng,... Nói chung thì axit bị khử xuống bậc oxi hóa càng thấp khi nồng độ càng loãng và tác dụng với kim loại càng mạnh:





$M + 2mHNO_3$ đặc $\rightarrow M(NO_3)_m + mNO_2\uparrow + mH_2O$

(trừ Au, Pt)





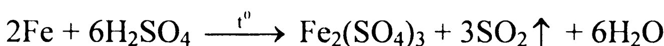
$Mg + 2H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$



$3Mg + 4H_2SO_4 \rightarrow 3MgSO_4 + S\downarrow + 4H_2O$

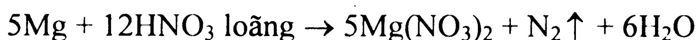


$4Mg + 5H_2SO_4 \rightarrow 4MgSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$

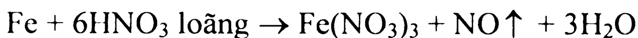


$2Fe + 6H_2SO_4 \xrightarrow{t^0} Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$


$Mg + 4HNO_3$ đặc $\rightarrow Mg(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$


$5Mg + 12HNO_3$ loãng $\rightarrow 5Mg(NO_3)_2 + N_2\uparrow + 6H_2O$


$Fe + 6HNO_3$ đặc $\xrightarrow{t^o} Fe(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$

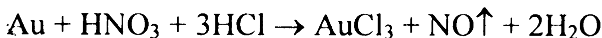

$Fe + 6HNO_3$ loãng $\rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 3H_2O$

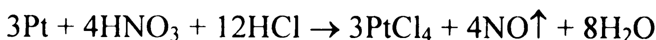
Chú ý:

(1) m là hóa trị cao của M.

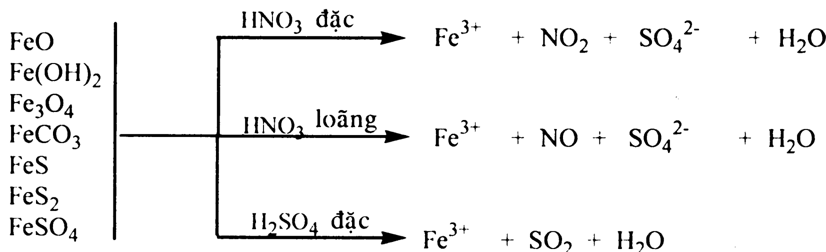
(2) Một số kim loại như Al, Fe, Cr,... bị thụ động hóa trong H_2SO_4 đặc, nguội và HNO_3 đặc, nguội.

(3) Hỗn hợp HNO_3 đặc và HCl đặc theo tỉ lệ thể tích 1:3 gọi là nước cường thủy. Có tính oxi hóa rất mạnh có thể hòa tan Au và Pt.

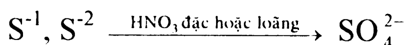

$Au + HNO_3 + 3HCl \rightarrow AuCl_3 + NO\uparrow + 2H_2O$

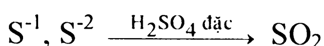

$3Pt + 4HNO_3 + 12HCl \rightarrow 3PtCl_4 + 4NO\uparrow + 8H_2O$

- Oxi hoá các hợp chất Fe (II) thành hợp chất Fe(III):

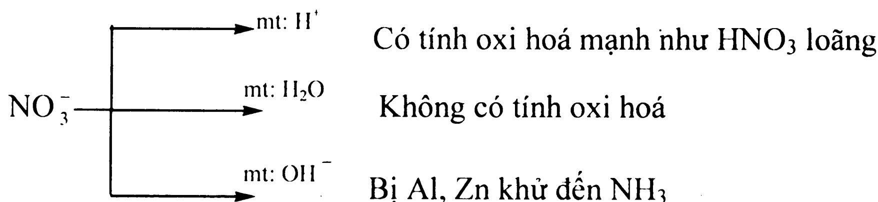


- Oxi hoá các hợp chất muối sunfua:


$S^{-1}, S^{-2} \xrightarrow{HNO_3\text{ đặc hoặc loãng}} SO_4^{2-}$


$S^{-1}, S^{-2} \xrightarrow{H_2SO_4\text{ đặc}} SO_2$

(6) Tính chất của ion NO_3^-

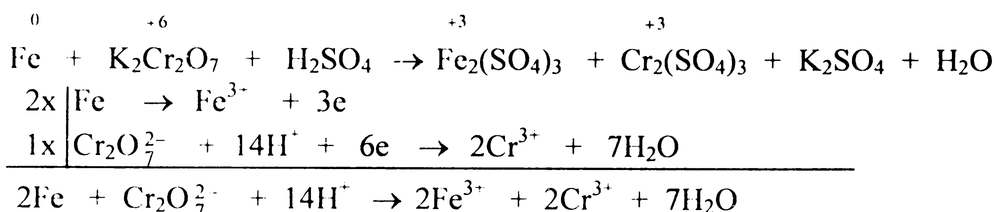


3. Phương pháp ion – electron

Cách cân bằng này chỉ áp dụng cho các phản ứng oxi hoá – khử xảy ra trong dung dịch, có sự tham gia của môi trường (axit, bazơ, nước).

Khi cân bằng cũng áp dụng theo 4 bước trên, nhưng ở bước 2 chất oxi hoá và chất khử được viết dưới dạng ion – electron theo các nguyên tắc sau đây:

a) Nếu phản ứng có axit tham gia: Vế nào thừa oxi ta thêm H^+ để tạo ra H_2O và ngược lại. *Ví dụ:*



$$\overset{0}{Fe} + K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7 + H_2SO_4 \rightarrow \overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + \overset{+3}{Cr_2}(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

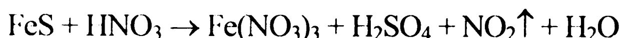
$$\begin{array}{l|l} 2x & Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e \\ 1x & Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \end{array}$$

$$2Fe + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Để biết phương trình có cân bằng đúng hay không, bạn đọc cần tính tổng điện tích hai vế của phương trình ion thu gọn. Nếu tổng điện tích hai vế của phương trình bằng nhau thì phương trình đã được cân bằng.

Phương trình phân tử:

$2Fe + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$ *Lưu ý:* Để viết nhanh các bán phản ứng khử hoặc bán phản ứng oxi hoá có thể áp dụng phương pháp bảo toàn điện tích (hay điện tích giả định) hai vế. *Ví dụ:*



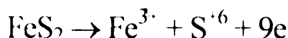
$$FeS + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + NO_2\uparrow + H_2O$$

Bán phản ứng oxi hoá:



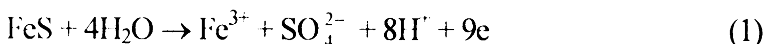
$$FeS \rightarrow Fe^{3+} + S^{+6}$$

Vế trái điện tích giả định bằng 0, vế phải điện tích giả định + 9. Để điện tích giả định hai vế bằng nhau ta thêm 9e vào vế phải.



$$FeS_2 \rightarrow Fe^{3+} + S^{+6} + 9e$$

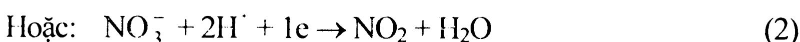
Nếu viết dưới dạng ion - electron thì điện tích hai vế cũng phải bằng nhau:



$$FeS + 4H_2O \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 9e \qquad (1)$$

Bán phản ứng khử: $N^{+5} + 1e \rightarrow N^{+4}$

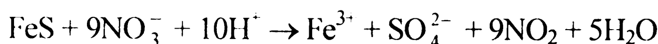
Vế trái và vế phải đều có điện tích giả định là + 4.



Hoặc: $NO_3^- + 2H^+ + 1e \rightarrow NO_2 + H_2O$ (2)

Hai vế đều có điện tích bằng 0.

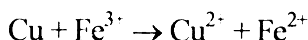
(1) + (2) x 9: Phương trình ion rút gọn:



$$FeS + 9NO_3^- + 10H^+ \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + 9NO_2 + 5H_2O$$

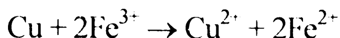
Phương trình phân tử: $FeS + 12HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + 9NO_2\uparrow + 5H_2O$

Để kiểm tra phương trình ion rút gọn đã cân bằng đúng hay chưa ta đếm điện tích hai vế. Nếu điện tích hai vế bằng nhau thì phương trình được cân bằng. Chẳng hạn nhiều học sinh sai lầm khi cho rằng phương trình sau đã cân bằng vì số nguyên tử hoặc ion hai vế bằng nhau:



$$Cu + Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+}$$

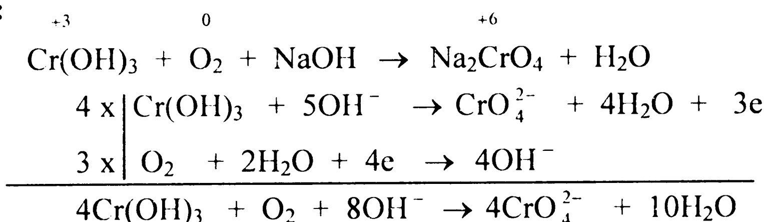
Tuy nhiên, vế trái điện tích + 3 và vế phải điện tích + 4. Để cân bằng điện tích hai vế ta đưa hệ số 2 vào Fe^{3+} và Fe^{2+}. Lúc này phương trình mới được cân bằng.



$$Cu + 2Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$$

2. *Nếu phản ứng có bazơ tham gia:* Vế nào thừa oxi thêm nước để tạo ra OH^- và ngược lại.

Ví dụ:



$$\overset{+3}{Cr}(OH)_3 + \overset{0}{O_2} + NaOH \rightarrow Na_2\overset{+6}{Cr}O_4 + H_2O$$

$$\begin{array}{r|l} 4\,x & Cr(OH)_3 + 5OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \\ 3\,x & O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \end{array}$$

$$4Cr(OH)_3 + O_2 + 8OH^- \rightarrow 4CrO_4^{2-} + 10H_2O$$

Chuyển sang phương trình phân tử:

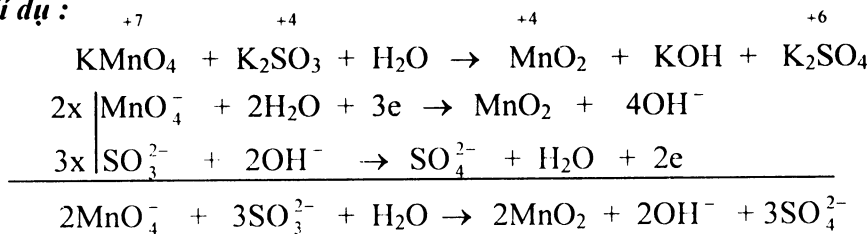


$$4Cr(OH)_3 + O_2 + 8NaOH \rightarrow 4Na_2CrO_4 + 10H_2O$$

3. *Nếu phản ứng có H_2O tham gia*

- Sản phẩm phản ứng tạo ra axit, theo nguyên tắc 1.
- Sản phẩm phản ứng tạo ra bazơ, theo nguyên tắc 2.

Ví dụ :



$$K\overset{+7}{Mn}O_4 + K_2\overset{+4}{S}O_3 + H_2O \rightarrow \overset{+4}{Mn}O_2 + KOH + K_2\overset{+6}{S}O_4$$

$$\begin{array}{r|l} 2x & MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^- \\ 3x & SO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O + 2e \end{array}$$

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 2OH^- + 3SO_4^{2-}$$

Chuyển sang phương trình phân tử:



$$2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 2KOH + 3K_2SO_4$$

Ưu việt của phương pháp này là cho ta hoàn thành chính xác các phương trình phản ứng dưới dạng ion thu gọn (bản chất của các phản ứng) nếu biết được trạng thái đầu và trạng thái cuối của dạng oxi hoá và dạng khử.

Ví dụ: Hoàn thành và cân bằng các phản ứng sau dưới dạng ion thu gọn:



a) $Cu + NaNO_3 + HCl \rightarrow$



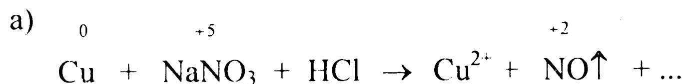
b) $Al + NaNO_3 + NaOH \rightarrow$



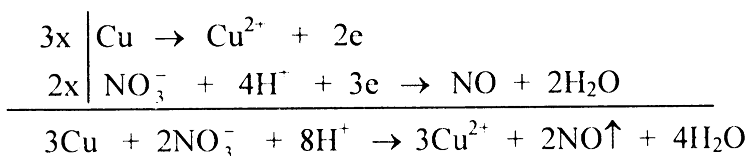
c) $FeS + HNO_3$ loãng $\rightarrow$

Giải

a)

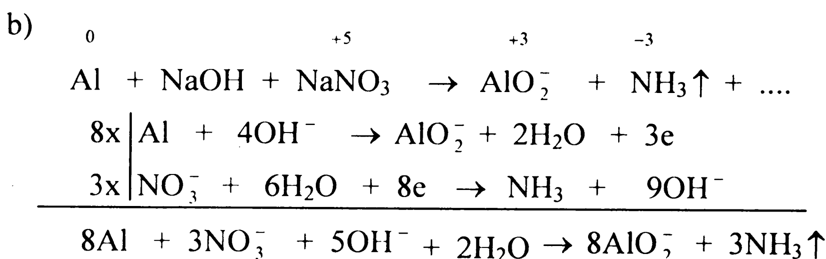


$$\overset{0}{Cu} + Na\overset{+5}{N}O_3 + HCl \rightarrow Cu^{2+} + \overset{+2}{N}O\uparrow + ...$$



$$\begin{array}{r|l} 3x & Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e \\ 2x & NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O \end{array}$$

$$3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

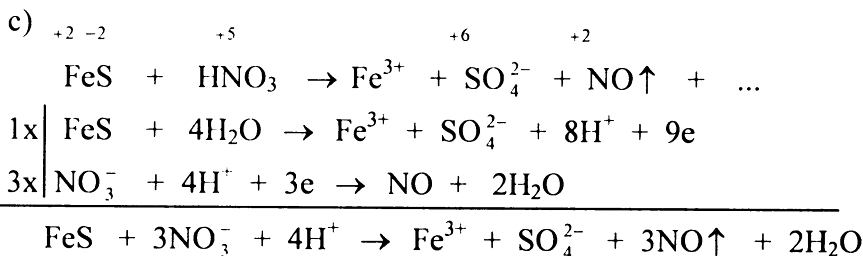


b)

$$\overset{0}{Al} + NaOH + Na\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow \overset{+3}{Al}O_2^- + \overset{-3}{N}H_3\uparrow + ...$$

$$\begin{array}{r|l} 8x & Al + 4OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O + 3e \\ 3x & NO_3^- + 6H_2O + 8e \rightarrow NH_3 + 9OH^- \end{array}$$

$$8Al + 3NO_3^- + 5OH^- + 2H_2O \rightarrow 8AlO_2^- + 3NH_3\uparrow$$



c)

$$\overset{+2}{Fe}\overset{-2}{S} + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow Fe^{3+} + \overset{+6}{S}O_4^{2-} + \overset{+2}{N}O\uparrow + ...$$

$$\begin{array}{r|l} 1x & FeS + 4H_2O \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 9e \\ 3x & NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O \end{array}$$

$$FeS + 3NO_3^- + 4H^+ \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + 3NO\uparrow + 2H_2O$$

d) Phương pháp cân bằng phản ứng oxi hoá – khử có chất hữu cơ tham gia

Tương tự đối với chất vô cơ, phản ứng oxi hoá – khử có chất hữu cơ cũng tiến hành theo 4 bước. Nhưng ở bước (1) khi tính số oxi hoá của C cần lưu ý theo phương pháp sau:

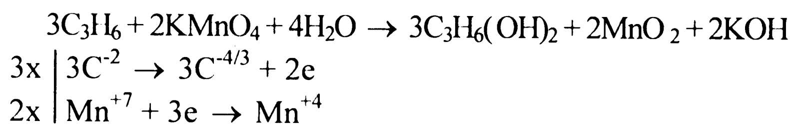
- *Phương pháp chung*: Tính số oxi hoá trung bình của C.
- *Phương pháp riêng:* Đặc biệt đối với những phản ứng chỉ có sự thay đổi nhóm chức, có thể tính số oxi hoá của C nào có sự thay đổi số oxi hoá.

Ví dụ:



$$CH_3CH{=}CH_2 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow CH_3CHOHCH_2OH + MnO_2 + KOH$$

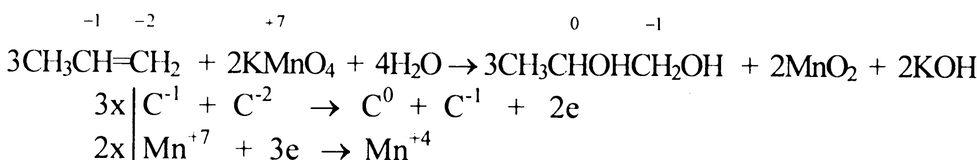
Cách 1: Phương pháp chung



$$3C_3H_6 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3C_3H_6(OH)_2 + 2MnO_2 + 2KOH$$

$$\begin{array}{r|l} 3x & 3C^{-2} \rightarrow 3C^{-4/3} + 2e \\ 2x & Mn^{+7} + 3e \rightarrow Mn^{+4} \end{array}$$

Cách 2: Phương pháp riêng



$$3CH_3\overset{-1}{C}H{=}\overset{-2}{C}H_2 + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 4H_2O \rightarrow 3CH_3\overset{0}{C}HOH\overset{-1}{C}H_2OH + 2MnO_2 + 2KOH$$

$$\begin{array}{r|l} 3x & C^{-1} + C^{-2} \rightarrow C^{0} + C^{-1} + 2e \\ 2x & Mn^{+7} + 3e \rightarrow Mn^{+4} \end{array}$$

Kết quả của hai cách đều như nhau.

B. PHƯƠNG PHÁP GIẢI NHANH CÁC DẠNG BÀI TẬP

DẠNG 1: SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP THĂNG BẰNG SỐ MOL ELECTRON

Nguyên tắc: Khi có nhiều chất oxi hóa hoặc chất khử trong hỗn hợp phản ứng (nhiều phản ứng hoặc phản ứng qua nhiều giai đoạn) thì tổng số mol electron mà các chất khử cho phải bằng tổng số mol elctron mà các chất oxi hóa nhận vào.

Σn_e (nhường) = Σn_e (nhận)

Ưu việt của phương pháp này là có thể giải nhanh nhiều bài toán khó mà không cần viết phương trình phản ứng.

Ví dụ 1: Hoà tan hết 6,3 gam hỗn hợp **X** gồm Al và kim loại **M** (tỉ lệ mol tương ứng 2:3) vào 200 gam dung dịch HNO_3 31,5%, kết thúc các phản ứng thu được dung dịch **Y** và 1,568 lít (đktc) hỗn hợp hai khí N_2 và N_2O có tổng khối lượng là 2,76 gam. Cho **Y** phản ứng với dung dịch NaOH đun nóng, không có khí thoát ra.

a) Xác định tên kim loại **M**.

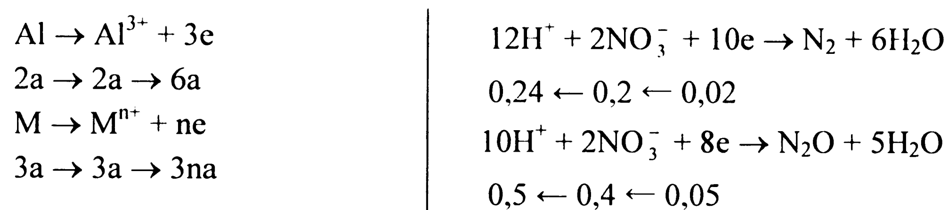
b) Tính thể tích dung dịch NaOH 0,5M tối thiểu cần dùng để kết tủa hết các ion kim loại trong **Y**.

Giải

a) Gọi x, y lần lượt là số mol N_2 và N_2O.

Ta có hệ: $\begin{cases} x + y = 0,07 \\ 28x + 44y = 2,76 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,02 \\ y = 0,05 \end{cases}$

Các bán phản ứng oxi hoá và khử:



$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$	$12H^+ + 2NO_3^- + 10e \rightarrow N_2 + 6H_2O$
$2a \rightarrow 2a \rightarrow 6a$	$0,24 \leftarrow 0,2 \leftarrow 0,02$
$M \rightarrow M^{n+} + ne$	$10H^+ + 2NO_3^- + 8e \rightarrow N_2O + 5H_2O$
$3a \rightarrow 3a \rightarrow 3na$	$0,5 \leftarrow 0,4 \leftarrow 0,05$

$\Rightarrow 6a + 3na = 0,6 \Rightarrow 2a + na = 0,2$ (1)

Mặt khác:

$54a + 3Ma = 6,3$ (2)

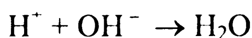
Từ (1), (2) $\Rightarrow \dfrac{54 + 3M}{2 + n} = 31,5 \Rightarrow M = 10,5n + 3$ (n = 1; 2; 3)

$\Rightarrow$ Nghiệm phù hợp: n = 2 và M = 24 (Mg)

b) n_{H^+} ban đầu = n_{HNO_3} ban đầu = $\dfrac{200.31,5}{100.63} = 1$ mol

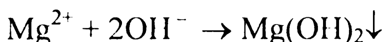
n_{H^+} phản ứng = 0,24 + 0,5 = 0,74 mol $\Rightarrow$ n_{H^+} còn = 1 - 0,74 = 0,26 mol

$$a = \frac{6,3}{54 + 3.24} = 0,05\,mol \Rightarrow n_{Al} = 0,1 \text{ mol và } n_{Mg} = 0,15 \text{ mol}$$



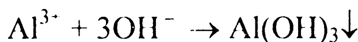
$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

$0,26 \rightarrow 0,26$



$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow$

$0,15 \rightarrow 0,3$



$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$

$0,1 \rightarrow 0,3$

$$\Rightarrow n_{NaOH} = n_{OH^-} = 0,86\,mol \Rightarrow V_{dd\,NaOH} = \frac{0,86}{0,5} = 1,72\,lít$$

Ví dụ 2: Cho 6,3 gam hỗn hợp **X** gồm Mg và kin loại **M** (hoá trị không đổi) tác dụng với Cl_2, sau một thời gian thu được 20,5 gam chất rắn **Y**. Hoà tan hết **Y** trong dung dịch HCl, sinh ra 2,24 lít H_2 (đktc). Mặt khác, cho 0,1 mol **M** phản ứng với dung dịch HNO_3 đặc, nóng dư thì lượng khí NO_2 thoát ra vượt quá 5,04 lít (đktc).

a) Xác định tên kim loại **M**.

b) Cho 12,6 gam **X** trên tác dụng với dung dịch HNO_3 loãng (dư), kết thúc phản ứng thu được 2,24 lít (đktc) hỗn hợp khí **Z** gồm N_2 và N_2O có tỉ khối so với H_2 là 18. Tính khối lượng muối thu được sau khi các phản ứng kết thúc.

Giải



a) $M + 2nHNO_3 \rightarrow M(NO_3)_n + nNO_2\uparrow + nH_2O$

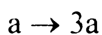
$0,1 \quad \rightarrow \quad 0,1n$

$$\Rightarrow n_{NO_2} = 0,1n > \frac{5,04}{22,4} = 0,225 \Rightarrow n > 2,25 \Rightarrow n = 3$$

Theo định luật bảo toàn khối lượng: $n_{Cl_2} = \dfrac{20,5 - 6,3}{71} = 0,2\,mol$



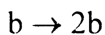
$M \rightarrow M^{3+} + 3e$



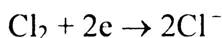
$a \rightarrow 3a$



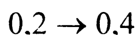
$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$



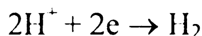
$b \rightarrow 2b$



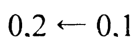
$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$



$0,2 \rightarrow 0,4$



$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$



$0,2 \leftarrow 0,1$

$\Rightarrow 3a + 2b = 0,6$ (1) $\Rightarrow a < 0,2$ mol

Mặt khác:

$Ma + 24b = 6,3$ (2)

Rút a từ (1) và (2) ta được: $a = \dfrac{0,9}{36 - M} < 0,2 \Rightarrow M < 31,5$

Do M là kim loại hoá trị 3 nên chỉ có thể M là Al (nhôm)

b) Ta có: $a = \dfrac{0,9}{36-27} = 0,1$ mol ; $b = \dfrac{0,6 - 3.0,1}{2} = 0,15$ mol

$\Rightarrow$ Trong 12,6 gam X có chứa 0,2 mol Al và 0,3 mol Mg.

Gọi x, y lần lượt là số mol N_2 và N_2O.

Ta có hệ: $\begin{cases} x + y = 0,1 \\ 28x + 44y = 18.2.0,1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,05 \\ y = 0,05 \end{cases}$

Ta thấy: $3n_{Al} + 2n_{Mg} = 1,2 > 10n_{N_2} + 8n_{N_2O} = 0,9$ mol

$\Rightarrow$ Có muối NH_4NO_3 tạo thành.


$N^{+5} + 8e \rightarrow N^{-3}$

$8z \leftarrow z$

$n_{NH_4NO_3} = z = \dfrac{1,2 - 0,9}{8} = 0,0375$ mol

$\Rightarrow m_{muối} = m_{Al(NO_3)_3} + m_{Mg(NO_3)_2} + m_{NH_4NO_3} = 213.0,2 + 148.0,3 + 80.0,0375$

$= 90$ gam

Ví dụ 3: Chia 29,6 gam hỗn hợp X gồm Fe và Cu thành hai phần bằng nhau. Phần 1 cho phản ứng với lượng dư dung dịch HCl, sinh ra 3,36 lít H_2 (đktc). Cho phần 2 tác dụng với dung dịch HNO_3 đặc, nóng (dư) thu được V lít khí NO_2 (đktc) và dung dịch Y.

a) Tính giá trị của V

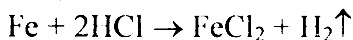
b) Cho Y phản ứng với lượng dư dung dịch NH_3. Tính khối lượng kết tủa thu được sau khi các phản ứng kết thúc.

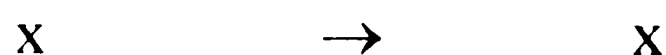
Giải

a) Gọi x, y lần lượt là số mol Fe và Cu chứa trong 14,8 gam hỗn hợp X.

Ta có: $56x + 64y = 14,8$ (*)

• Phần 1: Cu không phản ứng


$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$

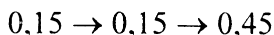

$x \rightarrow x$

$\Rightarrow n_{H_2} = x = 0,15$ mol

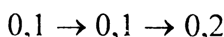
(*) $\Rightarrow y = 0,1$ mol

• Phần 2:

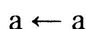

$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$


$0,15 \rightarrow 0,15 \rightarrow 0,45$


$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$


$0,1 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,2$


$N^{+5} + 1e \rightarrow N^{+4}$

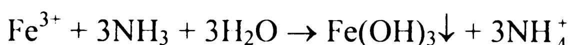

$a \leftarrow a$

$\Rightarrow a = 0,45 + 0,2 = 0,65$ mol $\Rightarrow V = 0,65.22,4 = 14,56$ lít

b) Dung dịch Y chứa Fe^{3+}, Cu^{2+}, H^+, NO_3^-

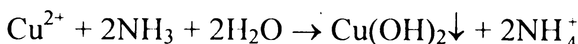


$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$



$Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$

0,15 $\rightarrow$ 0,15



$Cu^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$

0,1 $\rightarrow$ 0,1



$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$

0,1 $\rightarrow$ 0,1

$\Rightarrow m_{\text{kết tủa}} = m_{Fe(OH)_3} = 107.0,1 = 10,7$ gam

Ví dụ 4: Chia 23,8 gam hỗn hợp X gồm Al, Mg và Fe thành hai phần bằng nhau. Phần 1 cho phản với dung dịch NaOH dư, sinh ra 3,36 lít H_2 (đktc) và còn lại chất rắn Y không tan. Cho toàn bộ Y phản ứng với dung dịch H_2SO_4 đặc, nóng (dư) thu được 6,72 lít SO_2 (sản phẩm khử duy nhất, đktc). Cho phần 2 tác dụng với 240 gam dung dịch HNO_3 31,5%, kết thúc các phản ứng thu được dung dịch A và 1,568 lít (đktc) hỗn hợp hai khí N_2 và N_2O có tổng khối lượng 2,76 gam.

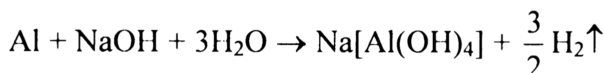
a) Tính khối lượng các muối tạo thành trong dung dịch A.

b) Dung dịch A hoà tan tối đa bao nhiêu gam Cu. Biết sản phẩm khử của N^{+5} là N^{+2}.

c) Tính thể tích dung dịch NaOH 1M tối thiểu cần dùng để phản ứng hết với dung dịch A.

Giải

a) • *Phần 1:* Mg và Fe không phản ứng



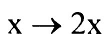
$Al + NaOH + 3H_2O \rightarrow Na[Al(OH)_4] + \frac{3}{2}H_2\uparrow$

0,1 $\leftarrow$ 0,15

Chất rắn Y gồm Mg và Fe.



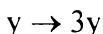
$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$



$x \rightarrow 2x$



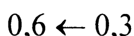
$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$



$y \rightarrow 3y$



$S^{+6} + 2e \rightarrow S^{+4}$



$0,6 \leftarrow 0,3$

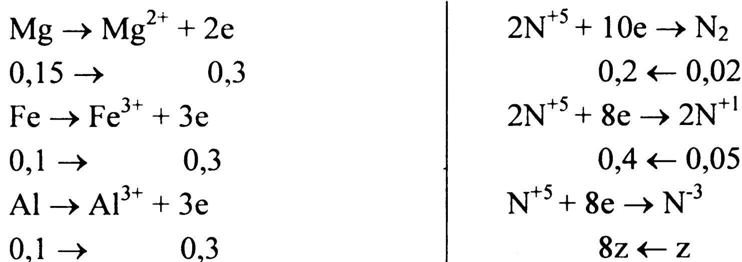
Ta có hệ: $\begin{cases} 2x + 3y = 0,6 \\ 24x + 56y = 11,9 - 2,7 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,15 \\ y = 0,1 \end{cases}$

• *Phần 2:* Gọi a, b lần lượt là số mol N_2 và N_2O chứa trong 0,07 mol hỗn hợp.

Ta cũng có hệ: $\begin{cases} a + b = 0,07 \\ 28a + 44b = 2,76 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0,02 \\ b = 0,05 \end{cases}$

Vì $2n_{Mg} + 3n_{Fe} + 3n_{Al} = 0,9\,mol > 10n_{N_2} + 8n_{N_2O} = 0,6\,mol$

$\Rightarrow$ Có muối NH_4NO_3 tạo thành.



$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$	$2N^{+5} + 10e \rightarrow N_2$
$0,15 \rightarrow \quad 0,3$	$0,2 \leftarrow 0,02$
$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$	$2N^{+5} + 8e \rightarrow 2N^{+1}$
$0,1 \rightarrow \quad 0,3$	$0,4 \leftarrow 0,05$
$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$	$N^{+5} + 8e \rightarrow N^{-3}$
$0,1 \rightarrow \quad 0,3$	$8z \leftarrow z$

$$\Rightarrow z = \frac{0,3 + 0,3 + 0,3 - 0,2 - 0,4}{8} = 0,0375\,mol$$

$\Rightarrow$ Khối lượng muối trong dung dịch A là

$m_{Al(NO_3)_3} = 213.0,1 = 21,3$ gam

$m_{Mg(NO_3)_2} = 148.0,15 = 22,2$ gam

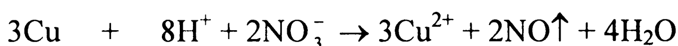
$m_{Fe(NO_3)_3} = 242.0,1 = 24,2$ gam

$m_{NH_4NO_3} = 80.0,0375 = 3$ gam

b) n_{HNO_3} ban đầu $= \dfrac{240.31,5}{100.63} = 1,2\,mol$

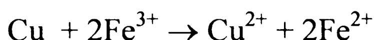
n_{HNO_3} phản ứng $= 12n_{N_2} + 10n_{N_2O} + 10n_{NH_4NO_3} = 1,115\,mol$

$\Rightarrow n_{HNO_3}$ còn $= 1,2 - 1,115 = 0,085$ mol



$3Cu \quad + \quad 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$

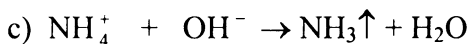
$0,031875 \leftarrow 0,085$



$Cu + 2Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$

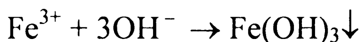
$0,05 \leftarrow 0,1$

$\Rightarrow m_{Cu} = 64(0,031875 + 0,05) = 5,24$ gam



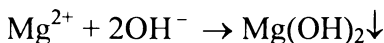
c) $NH_4^+ \quad + \quad OH^- \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O$

$0,0375 \rightarrow 0,0375$



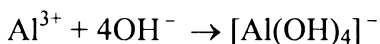
$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$

$0,1 \rightarrow 0,3$



$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow$

$0,15 \rightarrow 0,3$



$Al^{3+} + 4OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$

$0,1 \rightarrow 0,4$

$\Rightarrow n_{NaOH} = 0,0375 + 0,3 + 0,3 + 0,4 = 1,0375$ mol

$\Rightarrow V_{dd\ NaOH} = 1,0375$ lít

Ví dụ 5: Cho 8,7 gam hỗn hợp X gồm kim loại M (thuộc nhóm IIA) và Al tan hết vào 160 gam dung dịch HNO_3 31,5%, sau khi kết thúc các phản ứng thu được dung dịch Y và 1,232 lít (đktc) hỗn hợp hai khí N_2 và N_2O có tỉ khối so với H_2 là 17,636. Dung dịch Y phản ứng với dung dịch NaOH đun nóng không có khí thoát ra. Mặt khác, cho 4,2 gam kim loại M phản ứng với dung dịch HCl dư thì lượng khí thoát ra vượt quá 2,24 lít (đktc).

a) Xác định tên kim loại M

b) Cho 17,4 gam X trên vào nước dư, tính thể tích khí thoát ra (đktc).

Giải

a) Gọi a, b lần lượt là số mol N_2 và N_2O. Ta có hệ:

$$\begin{cases} a + b = 0,055 \\ 28a + 44b = 17,636.2.0,055 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0,03 \\ b = 0,025 \end{cases}$$



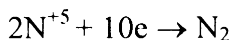
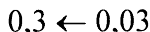


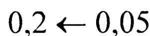

$M \rightarrow M^{2+} + 2e$

$x \rightarrow \quad 2x$

$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$

$y \rightarrow \quad 3y$



$2N^{+5} + 10e \rightarrow N_2$

$0,3 \leftarrow 0,03$

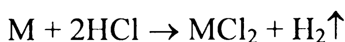
$2N^{+5} + 8e \rightarrow 2N^{+1}$

$0,2 \leftarrow 0,05$

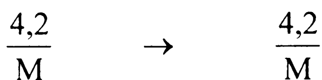
$\Rightarrow 2x + 3y = 0,5$ (1)

Mặt khác: $Mx + 27y = 8,7$ (2)

Từ (1)(2) rút ra: $x = \dfrac{4,2}{M-18} < 0,25 \Rightarrow M > 34,8$ (*)



$M + 2HCl \rightarrow MCl_2 + H_2\uparrow$



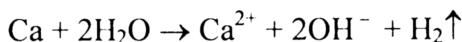
$\dfrac{4,2}{M} \rightarrow \dfrac{4,2}{M}$

$\Rightarrow \dfrac{4,2}{M} > 0,1 \Rightarrow M < 42$ (**)

Từ (*) và (**) $\Rightarrow 34,8 < M < 42$

Do M là kim loại thuộc nhóm IIA nên M = 40 (Ca)

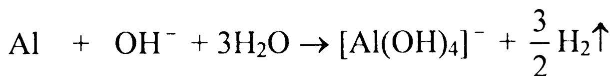
b) Trong 17,4 gam X có chứa 0,38 mol Ca và 0,078 mol Al. Ta có:



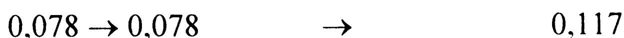
$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^- + H_2\uparrow$



$0,38 \rightarrow \quad 0,76 \rightarrow 0,38$



$Al + OH^- + 3H_2O \rightarrow [Al(OH)_4]^- + \dfrac{3}{2}H_2\uparrow$

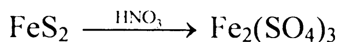


$0,078 \rightarrow 0,078 \rightarrow \quad 0,117$

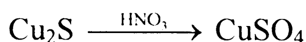
$\Rightarrow V_{H_2} = (0,117 + 0,38).22,4 = 11,1328$ lít

Ví dụ 6: Cho hỗn hợp gồm a mol FeS_2 và b mol Cu_2S phản ứng hết với lượng vừa đủ dung dịch HNO_3, thu được dung dịch X chỉ chứa 2 muối sunfat và 10,08 lít khí N_2O (sản phẩm khử duy nhất, ở đktc). Tính giá trị của a và b.

Giải



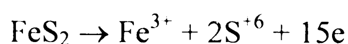
$$FeS_2 \xrightarrow{HNO_3} Fe_2(SO_4)_3$$



$$Cu_2S \xrightarrow{HNO_3} CuSO_4$$

Theo định luật bảo toàn điện tích:

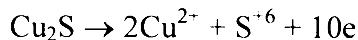
$$3n_{Fe^{3+}} + 2n_{Cu^{2+}} = 2n_{SO_4^{2-}} \Rightarrow 3a + 4b = 2(2a + b) \Rightarrow a = 2b \qquad (1)$$



$$FeS_2 \rightarrow Fe^{3+} + 2\overset{+6}{S} + 15e$$



$$a \rightarrow 15a$$



$$Cu_2S \rightarrow 2Cu^{2+} + \overset{+6}{S} + 10e$$



$$b \rightarrow 10b$$



$$2\overset{+5}{N} + 8e \rightarrow 2\overset{+1}{N}$$



$$3,6 \leftarrow 0,9$$

$\Rightarrow 15a + 10b = 3,6 \qquad (2)$

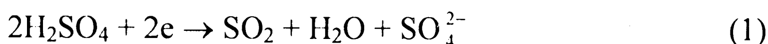
Giải hệ (1)(2) ta được: $\begin{cases} a = 0,18\,mol \\ b = 0,09\,mol \end{cases}$

DẠNG 2: SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP ION - ELECTRON

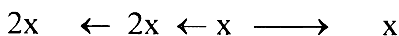
Phương pháp này sử dụng để giải nhanh nhiều bài toán khó mà nếu giải bằng phương pháp thông thường thì rất mất thời gian thậm trí bế tắc. Lưu ý cách tính nhanh số mol anion tạo muối và số mol axit tham gia phản ứng trong phản ứng oxi - hóa khử.

a) Axit H_2SO_4 đặc

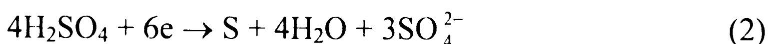
Không phụ thuộc vào **bản chất và số lượng các kim loại** ta luôn có các bán phản ứng khử:



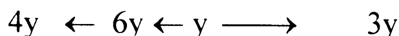
$$2H_2SO_4 + 2e \rightarrow SO_2 + H_2O + SO_4^{2-} \qquad (1)$$



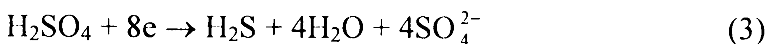
$$2x \leftarrow 2x \leftarrow x \longrightarrow x$$



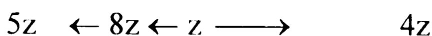
$$4H_2SO_4 + 6e \rightarrow S + 4H_2O + 3SO_4^{2-} \qquad (2)$$



$$4y \leftarrow 6y \leftarrow y \longrightarrow 3y$$



$$H_2SO_4 + 8e \rightarrow H_2S + 4H_2O + 4SO_4^{2-} \qquad (3)$$



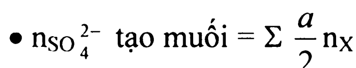
$$5z \leftarrow 8z \leftarrow z \longrightarrow 4z$$

$\Rightarrow n_{SO_4^{2-}}$ tạo muối $= n_{SO_2} + 3n_S + 4n_{H_2S}$

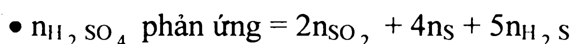
$$= \frac{2}{2}n_{SO_2} + \frac{6}{2}n_S + \frac{8}{2}n_{H_2S} = \Sigma\frac{a}{2}n_X$$

(a là số electron mà S^{+6} nhận vào để tạo ra sản phẩm khử X)

Ghi nhớ:



• $n_{SO_4^{2-}}$ tạo muối = $\Sigma \frac{a}{2} n_X$



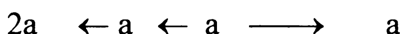
• $n_{H_2SO_4}$ phản ứng = $2n_{SO_2} + 4n_S + 5n_{H_2S}$

b) Axit HNO_3

Tương tự như trên ta luôn có các bán phản ứng khử:



$2HNO_3 + 1e \rightarrow NO_2 + H_2O + NO_3^-$



$2a \leftarrow a \leftarrow a \longrightarrow a$



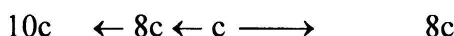
$4HNO_3 + 3e \rightarrow NO + H_2O + 3NO_3^-$



$4b \leftarrow 3b \leftarrow b \longrightarrow 3b$



$10HNO_3 + 8e \rightarrow N_2O + 5H_2O + 8NO_3^-$



$10c \leftarrow 8c \leftarrow c \longrightarrow 8c$



$12HNO_3 + 10e \rightarrow N_2 + 6H_2O + 10NO_3^-$



$12d \leftarrow 10d \leftarrow d \longrightarrow 10d$

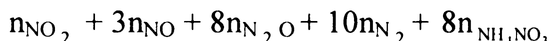


$10HNO_3 + 8e \rightarrow NH_4NO_3 + 3H_2O + 8NO_3^-$



$10x \leftarrow 8x \leftarrow x \longrightarrow 8x$

• $n_{NO_3^-}$ tạo muối với cation kim loại =



$n_{NO_2} + 3n_{NO} + 8n_{N_2O} + 10n_{N_2} + 8n_{NH_4NO_3}$

• n_{HNO_3} phản ứng = $2n_{NO_2} + 4n_{NO} + 10n_{N_2O} + 12n_{N_2} + 10n_{NH_4NO_3}$

Chú ý: - Các công thức trên **không** thể áp dụng nếu chất khử ban đầu không phải là kim loại.

- Nếu hỗn hợp ban đầu không hoàn toàn là kim loại thì ta nên quy hỗn hợp về các nguyên tố rồi dựa vào phương trình ion - electron của bán phản ứng oxi hoá và bán phản ứng khử để giải.

Ví dụ 1: Cho 29 gam hỗn hợp gồm Al, Cu và Ag tác dụng vừa đủ với 950 ml dung dịch HNO_3 1,5M, thu được dung dịch chứa m gam muối và 5,6 lít hỗn hợp khí X (đktc) gồm NO và N_2O. Tỉ khối của X so với H_2 là 16,4. Giá trị của m là

A. 98,20 **B.** 97,20 **C.** 98,75 **D.** 91,00

(Đề thi tuyển sinh Đại học năm 2012-Khối B)

Giải

Gọi x, y lần lượt là số mol của NO và N_2O trong hỗn hợp X. Ta có hệ:

$$\begin{cases} x + y = 0,25 \\ 30x + 44y = 8,2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,2 \\ y = 0,05 \end{cases}$$

Giả sử chỉ có sản phẩm khử NO và N_2O

$\Rightarrow n_{HNO_3}$ phản ứng $= 4n_{NO} + 10n_{N_2O} = 4.0,2 + 10.0,05 = 1,3\,mol < 1,425\,mol$

$\Rightarrow$ Có muối NH_4NO_3 sinh ra.

n_{HNO_3} phản ứng $= 4n_{NO} + 10n_{N_2O} + 10n_{NH_4NO_3}$

$$\Rightarrow n_{NH_4NO_3} = \frac{1,425 - 4.0,2 - 0,05.10}{10} = 0,0125\,mol$$

$\Rightarrow m_{muối} = m_{kl} + m_{NO_3^-}$ (tạo muối với ion kim loại) + $m_{NH_4NO_3}$

$= 29 + 62(3.0,2 + 8.0,05 + 8.0,0125) + 80.0,0125 = 98,2$ gam

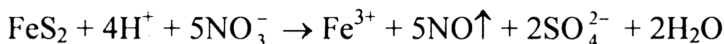
$\Rightarrow$ Đáp án A

Ví dụ 2: Hòa tan hoàn toàn 0,1 mol FeS_2 trong 200 ml dung dịch HNO_3 4M, sản phẩm thu được gồm dung dịch X và một chất khí thoát ra. Dung dịch X có thể hòa tan tối đa m gam Cu. Biết trong các quá trình trên, sản phẩm khử duy nhất của N^{+5} đều là NO. Giá trị của m là

A. 12,8 **B.** 6,4 **C.** 9,6 **D.** 3,2

(Đề thi tuyển sinh Đại học năm 2012-Khối B)

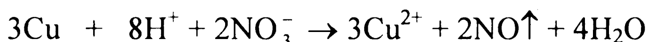
Giải



$FeS_2 + 4H^+ + 5NO_3^- \rightarrow Fe^{3+} + 5NO\uparrow + 2SO_4^{2-} + 2H_2O$

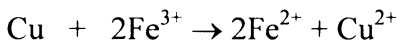
0,1 $\rightarrow$ 0,4 $\rightarrow$ 0,5 $\rightarrow$ 0,1

$\Rightarrow n_{H^+}$ còn = 0,8 - 0,4 = 0,4 mol ; $n_{NO_3^-}$ còn = 0,8 - 0,5 = 0,3 mol



$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$

0,15 $\leftarrow$ 0,4 $\rightarrow$ 0,1



$Cu + 2Fe^{3+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Cu^{2+}$

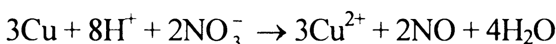
0,05 $\leftarrow$ 0,1

$\Rightarrow m_{Cu} = 64.0,2 = 12,8$ gam $\Rightarrow$ Đáp án A

Ví dụ 3: Cho 19,2 gam Cu vào 500 ml dung dịch $NaNO_3$ 1M, sau đó thêm vào 500 ml dung dịch HCl 2M. Kết thúc phản ứng thu được dung dịch X và khí NO duy nhất, phải thêm bao nhiêu ml dung dịch NaOH 1M vào X để kết tủa hết ion Cu^{2+}

A. 120 **B.** 400 **C.** 600 **D.** 800

Giải

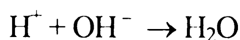


$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$

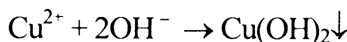
Bđ: 0,3 1 0,5

Pư: 0, 3 $\rightarrow$ 0,8 $\rightarrow$ 0,2 $\rightarrow$ 0,3

Còn: 0 0,2 0,3


$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

$0{,}2 \rightarrow 0{,}2$


$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$

$0{,}3 \rightarrow 0{,}6$

$\Rightarrow n_{NaOH} = 0{,}2 + 0{,}6 = 0{,}8$ mol $\Rightarrow V = \dfrac{0{,}8}{1} = 0{,}8$ lít = 800 ml $\Rightarrow$ Đáp án D

Ví dụ 4: Chia 23,0 gam hỗn hợp M gồm Al, Cu và Mg thành hai phần bằng nhau. Phần 1 tác dụng với dung dịch HCl dư, sinh ra 5,6 lít H_2 (đktc). Hoà tan hết phần 2 trong 120 gam dung dịch HNO_3 63% đun nóng, kết thúc phản ứng thu được dung dịch X và 8,96 lít (đktc) hỗn hợp hai khí NO, NO_2 có tỉ khối so với H_2 là 20. X tác dụng với dung dịch NaOH đun nóng, không có khí mùi khai thoát ra.

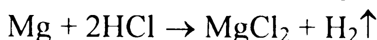
a) Tính phần trăm khối lượng mỗi chất trong M.

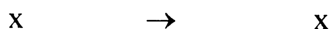
b) Tính nồng độ phần trăm các chất trong X. Coi nước bay hơi không đáng kể trong quá trình phản ứng.

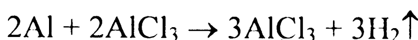
Giải

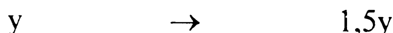
a)

• Phần 1: Cu không phản ứng


$Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2\uparrow$


$x \rightarrow x$


$2Al + 2AlCl_3 \rightarrow 3AlCl_3 + 3H_2\uparrow$


$y \rightarrow 1{,}5y$

$\Rightarrow n_{H_2} = x + 1{,}5y = 0{,}25$ (1)

• Phần 2: Gọi a, b lần lượt là số mol của NO và NO_2 chứa trong 0,4 mol hỗn hợp khí.

Ta có hệ: $\begin{cases} a + b = 0{,}4 \\ 30a + 46b = 16 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0{,}15 \\ b = 0{,}25 \end{cases}$

$\Rightarrow n_{HNO_3}$ phản ứng $= 4n_{NO} + 2n_{NO_2} = 1{,}1$ mol $< n_{HNO_3}$ ban đầu $= 1{,}2$ mol nên kim loại hết, axit còn


$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$

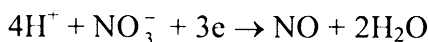

$x \rightarrow x \rightarrow 2x$

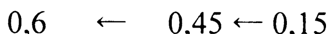

$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$

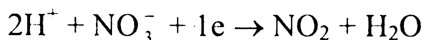

$y \rightarrow y \rightarrow 3y$

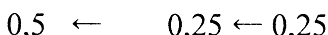

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$


$z \rightarrow z \rightarrow 2z$


$4H^+ + NO_3^- + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$


$0{,}6 \leftarrow 0{,}45 \leftarrow 0{,}15$


$2H^+ + NO_3^- + 1e \rightarrow NO_2 + H_2O$


$0{,}5 \leftarrow 0{,}25 \leftarrow 0{,}25$

$\Rightarrow 2x + 3y + 2z = 0,7$ (2)

Mặt khác: $24x + 27y + 64z = 11,5$ (3)

Giải hệ (1), (2), (3) ta được: $\begin{cases} x = 0,22\,mol \\ y = 0,03\,mol \\ z = 0,085\,mol \end{cases}$

Phần trăm khối lượng các chất trong M là

$$\%m_{Al} = \frac{27.0,03.100\%}{11,5} = 7,04\%$$

$$\%m_{Mg} = \frac{24.0,22.100\%}{11,5} = 45,91\%$$

$\%m_{Cu} = 100\% - (7,04 + 45,91)\% = 47,05\%$

b) Khối lượng dung dịch X là

$11,5 + 120 - 30.0,15 - 46.0,25 = 115,5$ gam

$\Rightarrow n_{HNO_3}$ còn $= 1,2 - 1,1 = 0,1$ mol

Nồng độ phần trăm của các chất trong dung dịch X là

$$C\%_{HNO_3} = \frac{63.0,1.100\%}{115,5} = 5,45\%$$

$$C\%_{Mg(NO_3)_2} = \frac{148.0,22.100\%}{115,5} = 28,19\%$$

$$C\%_{Cu(NO_3)_2} = \frac{188.0,085.100\%}{115,5} = 13,83\%$$

$$C\%_{Al(NO_3)_3} = \frac{213.0,03.100\%}{115,5} = 5,53\%$$

Ví dụ 5: Cho 42 gam hỗn hợp X gồm Fe, Cu vào 1 lít dung dịch HNO_3 1M, kết thúc phản ứng thu được dung dịch Y, V_1 lít khí NO (sản phẩm khử duy nhất, đktc) và còn lại m gam Cu không tan. Nhỏ 800 ml dung dịch HCl 1M vào thì kim loại vừa tan hết và thu thêm V_2 lít khí NO nữa.

a) Tính V_1, V_2 và m.

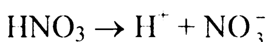
b) Tính phần trăm khối lượng các kim loại trong X.

Giải

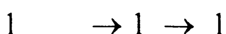
a) Gọi x, y lần lượt là số mol Fe và Cu chứa trong 42 gam X. Ta có:

$56x + 64y = 42$ (1)

$n_{HNO_3} = 1\,mol$; $n_{HCl} = 0,8\,mol$



$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$



$1 \quad \rightarrow 1 \rightarrow 1$

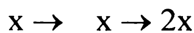

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

$0,8 \rightarrow 0,8$

$\Rightarrow \sum n_{H^+} = 1 + 0,8 = 1,8$ mol

Vì Cu còn dư nên Fe chỉ bị oxi hoá lên Fe^{2+}. Khi nhỏ tiếp HCl vào hỗn hợp thực chất là thêm H^+ thì do tính khử của Fe^{2+} yếu hơn Cu nên Cu phản ứng hết. Khi Cu vừa tan hết thì ngừng thêm H^+ nên Fe^{2+} chưa bị oxi hoá thành Fe^{3+}.

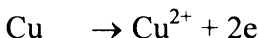

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$


$x \rightarrow \quad x \rightarrow 2x$


$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$

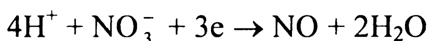

$y_1 \rightarrow y_1 \rightarrow 2y_1$

Khi thêm HCl


$Cu \quad \rightarrow Cu^{2+} + 2e$


$(y - y_1) \rightarrow \quad 2(y - y_1)$

Khi chưa thêm HCl

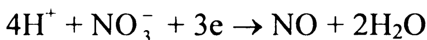

$4H^+ + NO_3^- + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$

$1 \rightarrow 0,25 \rightarrow 0,75 \rightarrow 0,25$

$n_{NO_3^-}$ còn = 1 - 0,25 = 0,75 mol

$\Rightarrow V_1 = 0,25.22,4 = 5,6$ lít

Khi thêm HCl


$4H^+ + NO_3^- + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$

$0,8 \rightarrow 0,2 \rightarrow 0,6 \rightarrow 0,2$

$\Rightarrow V_2 = 0,2.22,4 = 4,48$ lít

Theo định luật bảo toàn số mol electron.

Ta có: $2(x + y) = 0,75 + 0,6 \Rightarrow x + y = 0,675$ (2)

Giải hệ (1)(2) ta được: $\begin{cases} x = 0,15 \\ y = 0,525 \end{cases}$

Mặt khác: $2x + 2y_1 = 0,75 \Rightarrow y_1 = 0,225$ mol

$\Rightarrow n_{Cu}$ dư $= y - y_1 = 0,525 - 0,225 = 0,3$ mol $\Rightarrow m = 64.0,3 = 19,2$ gam

b) Phần trăm khối lượng các kim loại trong X là

$$\%Fe = \frac{56.0,15.100\%}{42} = 20\%$$

$\%Cu = 100\% - 20\% = 80\%$

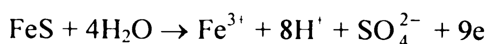
Ví dụ 6: Hoà tan hết 0,03 mol hỗn hợp X gồm MgS, FeS và CuS trong dung dịch HNO_3, kết thúc các phản ứng thu được dung dịch Y (chỉ chứa muối nitrat và muối sunfat) và 0,15 mol hỗn hợp khí Z gồm NO_2 và NO có tỉ khối so với 20,33. Cho Y phản ứng với dung dịch NaOH đun nóng, không có khí thoát ra. Số mol HNO_3 đã phản ứng là

A. 0,16 **B.** 0,4 **C.** 0,5 **D.** 0,2

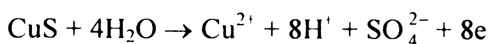
Giải

Gọi a, b lần lượt là số mol của NO_2 và NO.

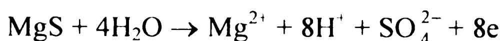
Ta có hệ: $\begin{cases} a + b = 0,15 \\ 46a + 30b = 2.20,33.0,15 = 6,1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0,1 \\ b = 0,05 \end{cases}$


$FeS + 4H_2O \rightarrow Fe^{3+} + 8H^+ + SO_4^{2-} + 9e$

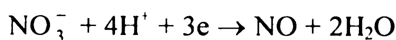

$x \rightarrow 8x$


$CuS + 4H_2O \rightarrow Cu^{2+} + 8H^+ + SO_4^{2-} + 8e$

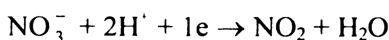

$y \rightarrow 8y$


$MgS + 4H_2O \rightarrow Mg^{2+} + 8H^+ + SO_4^{2-} + 8e$


$z \rightarrow 8z$


$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$


$0,2 \leftarrow 0,05$


$NO_3^- + 2H^+ + 1e \rightarrow NO_2 + H_2O$


$0,2 \leftarrow 0,1$

$\Rightarrow n_{HNO_3}$ phản ứng = 0,2 + 0,2 - 8(x + y + z) = 0,4 - 8.0,03 = 0,16 mol

$\Rightarrow$ Đáp án A

DẠNG 3: SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP QUY ĐỔI

a) Phương pháp quy đổi về nguyên tố

Dấu hiệu nhận dạng bài toán vận dụng phương pháp quy đổi:

- Bài toán hỗn hợp, trong đó tổng số chất và hợp chất nhiều hơn tổng số nguyên tố tạo thành hỗn hợp đó.

- Bài toán hỗn hợp các oxit, sunfua của kim loại; xác định thành phần các nguyên tố trong hỗn hợp phức tạp; các hợp chất khó xác định số oxi hóa Cu_2FeS_2, Cu_2FeS_4, ...

Các bước giải toán theo phương pháp quy đổi về nguyên tố

• *Bước 1:* Quy hỗn hợp các chất về các nguyên tố tạo thành hỗn hợp. Đặt ẩn số thích hợp cho số mol nguyên tử các nguyên tố trong hỗn hợp.

• *Bước 2:* - Lập các phương trình dựa vào các định luật bảo toàn khối lượng, bảo toàn nguyên tố và bảo toàn số mol electron,...

- Lập các phương dựa vào các dữ kiện bài toán đã cho (nếu có).

• *Bước3:* Giải hệ gồm các phương trình đã thiết lập được ở bước 2 và tính toán kết quả bài toán theo yêu cầu.

Ví dụ 1: Cho 18,4 gam hỗn hợp X gồm Cu_2S, CuS, FeS_2 và FeS tác dụng hết với HNO_3 (đặc nóng, dư) thu được V lít khí chỉ có NO_2 (ở đktc, sản phẩm khử duy nhất) và dung dịch Y. Cho toàn bộ Y vào một lượng dư dung dịch $BaCl_2$, thu được 46,6 gam kết tủa, còn khi cho toàn bộ Y tác dụng với dung dịch NH_3 dư thu được 10,7 gam kết tủa. Giá trị của V là

A. 38,08 **B.** 11,2 **C.** 24,64 **D.** 16,8

(Đề thi tuyển sinh Đại học năm 2012-Khối A)

Giải

Quy X về Cu, Fe và S.

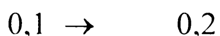
$n_{Fe} = n_{Fe(OH)_3} = 0,1$ mol ; $n_S = n_{BaSO_4} = 0,2$ mol

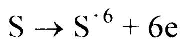
$$\Rightarrow n_{Cu} = \frac{18,4 - 56.0,1 - 32.0,2}{64} = 0,1 \text{ mol}$$

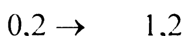

$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$


$0,1 \rightarrow \quad 0,3$

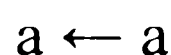

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$


$0,1 \rightarrow \quad 0,2$


$S \rightarrow S^{+6} + 6e$


$0,2 \rightarrow \quad 1,2$


$N^{+5} + 1e \rightarrow N^{+4}$


$a \leftarrow a$

$\Rightarrow a = 0,3 + 0,2 + 1,2 = 1,7$ mol $\Rightarrow V = 38,08$ lít

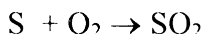
$\Rightarrow$ Đáp án A

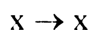
Ví dụ 2: Nung m gam hỗn hợp X gồm FeS và FeS_2 trong một bình kín chứa không khí (gồm 20% thể tích O_2 và 80% thể tích N_2) đến khi các phản ứng xảy ra hoàn toàn, thu được một chất rắn duy nhất và hỗn hợp khí Y có thành phần thể tích: 84,8% N_2, 14% SO_2, còn lại là O_2. Phần trăm khối lượng của FeS trong hỗn hợp X là

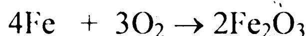
A. 59,46%. **B.** 19,64%. **C.** 42,31%. **D.** 26,83%.

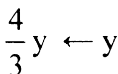
Giải

Cách 1: Quy hỗn hợp thành Fe và S


$S + O_2 \rightarrow SO_2$


$x \rightarrow x$


$4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$


$\frac{4}{3}y \leftarrow y$

Ban đầu: $n_{O_2} = 0,2(mol)$; $n_{N_2} = 0,8(mol)$

Sau phản ứng: $n_{O_2} = 0,2 - x - y$; $n_{N_2} = 0,8$; $n_{SO_2} = x$

Tổng số mol khí sau phản ứng: 0,2 - x - y + 0,8 + x = 1 - y

$$\%V_{N_2} = \frac{0,8}{1-y} = \frac{84,8}{100} \Rightarrow y = 0,0566(mol)$$

$$\%V_{SO_2} = \frac{x}{1-0,0566} = \frac{14}{100} \Rightarrow x = 0,132076(mol)$$

Đặt $n_{FeS} = a\,(mol)$; $n_{FeS_2} = b\,(mol)$

$$\begin{cases} a + b = 0.0566.\frac{4}{3} \\ a + 2b = 0.132076 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0,01885773 \\ b = 0,0566093 \end{cases}$$

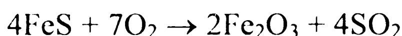
$$\Rightarrow \%m_{FeS} = \frac{0.01885773.88.100\%}{0,01885773.88 + 120.0,0566093} = 19,64\% \Rightarrow \text{Đáp án B}$$

Cách 2: Coi $n_Y = 1$ (mol) $\Rightarrow n_{N_2} = 0{,}848$ (mol); $n_{SO_2} = 0{,}14$ (mol);

n_{O_2} (dư) = 1- 0,848-0,14 = 0,012(mol)

$\Rightarrow n_{O_2}$ (ban đầu) $= \dfrac{0{,}848}{4} = 0{,}212$ (mol)

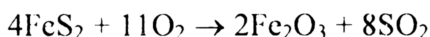
$\Rightarrow n_{O_2}$ (phản ứng) = 0,212 - 0,012 = 0,2 (mol)



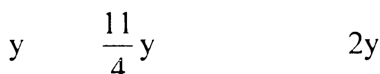
$4FeS + 7O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4SO_2$



$x \quad \frac{7}{4}x \quad\quad x$



$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$



$y \quad \frac{11}{4}y \quad\quad 2y$

Ta có hệ: $\begin{cases} \frac{7}{4}x + \frac{11}{4}y = 0{,}2 \\ x + 2y = 0{,}14 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0{,}02\,(mol) \\ y = 0{,}06\,(mol) \end{cases}$

$\Rightarrow \%FeS = \dfrac{0{,}02.88.100\%}{0{,}02.88 + 0{,}06.120} = 19{,}64\%$

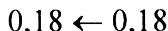
Ví dụ 3: Cho 11,36 gam hỗn hợp X gồm Fe; FeO; Fe_2O_3; Fe_3O_4 phản ứng hết với dung dịch HNO_3 đặc, nóng (dư) thu được 17,472 lít khí thoát ra (đktc) và dung dịch Y. Cô cạn dung dịch Y thu được m gam muối khan. Giá trị của m là

A. 38,72 **B.** 35,5 **C.** 49.09 **D.** 34,36

Giải

Quy hỗn hợp X về hai nguyên tố Fe: x mol và O: y mol.

$\Rightarrow 56x + 16y = 11{,}36$ (1)

Quá trình oxi hóa	Quá trình khử
 $Fe^0 \rightarrow Fe^{3+} + 3e$	 $N^{+5} + 1e \rightarrow N^{+4}$
 $x \quad x \quad 3x$	 $0{,}18 \leftarrow 0{,}18$
 $O^0 \rightarrow O^{-2} + 2e$	
 $y \quad\quad 2y$	

$\Rightarrow 3x + 2y = 0{,}78$ (2)

Giải hệ (1), (2) ta được: x = 0,16 mol; y = 0,15 mol

$\Rightarrow n_{Fe(NO_3)_3} = n_{Fe^{3+}} = 0{,}16$ mol $\Rightarrow m_{Fe(NO_3)_3} = 242 \times 0{,}16 = 38{,}72$ gam

$\Rightarrow$ Đáp án A.

Ví dụ 4: Hòa tan hoàn toàn m gam hỗn hợp A gồm Fe, FeS, FeS_2, S trong dung dịch HNO_3 đặc, đun nóng (dư), thu được dung dịch B và 9,072 lít khí NO_2 (sản phẩm khử duy nhất, đktc). Cho B tác dụng với dung dịch $BaCl_2$ dư thu được 11,65 gam kết tủa trắng. Giá trị của m là

A. 3,56 **B.** 4,02 **C.** 2,15 **D.** 2,1

Giải

Coi hỗn hợp A gồm x mol Fe và y mol S

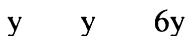
• A + HNO_3 đặc, dư:

Quá trình oxi hóa


$Fe^0 \rightarrow Fe^{3+} + 3e$


x x 3x


$S^0 \rightarrow S^{+6} + 6e$


y y 6y

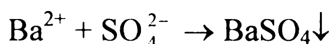
Quá trình khử


$N^{+5} + 1e \rightarrow N^{+4}$


$0,405 \leftarrow 0,405$

$\Rightarrow 3x + 6y = 0,405$ (*)

• B + dd $BaCl_2$: $n_{BaSO_4} = \dfrac{11,65}{233} = 0,05$


$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$


y y

$\Rightarrow$ y = 0,05 mol

Thay y và (*) ta tìm được: x = 0,035 mol

$\Rightarrow$ m = 56 x 0,035 + 32 x 0,05 = 3,56 gam $\Rightarrow$ Đáp án A

Ví dụ 5: Đốt cháy hoàn toàn m gam hỗn hợp X gồm FeS_2 và một oxit sắt cần dùng 0,6 mol O_2 thu được 0,4 mol Fe_2O_3 và 0,4 mol SO_2. Cho m gam hỗn hợp X trên tác dụng với dung dịch H_2SO_4 đặc nóng, dư đến khi các phản ứng xảy ra hoàn toàn, sản phẩm khử duy nhất là SO_2 thì số mol H_2SO_4 tham gia phản ứng là bao nhiêu?

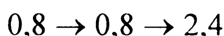
A. 3,0 mol. **B.** 2,8 mol. **C.** 2,4 mol. **D.** 2,0 mol.

Giải

Quy X về Fe, S và O. Ta có: $n_{Fe} = 2n_{Fe_2O_3} = 0,8\,mol$; $n_S = n_{SO_2} = 0,4$ mol.

$\Rightarrow n_O(X) = 3n_{Fe_2O_3} + 2n_{SO_2} - 2n_{O_2} = 0,8\,mol$

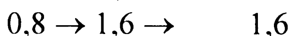

$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$


$0,8 \rightarrow 0,8 \rightarrow 2,4$

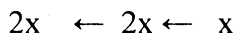

$S + 2H_2O \rightarrow SO_2 + 4H^+ + 4e$


$0,4 \rightarrow \quad 1,6 \rightarrow 1,6$


$O + 2H^+ \rightarrow H_2O - 2e$


$0,8 \rightarrow 1,6 \rightarrow \quad 1,6$


$2H_2SO_4 + 2e \rightarrow SO_2 + SO_4^{2-} + 2H_2O$


$2x \leftarrow 2x \leftarrow x$

$\Rightarrow 2,4 + 1,6 - 1,6 = 2x \Rightarrow x = 1,2$ mol

$\Rightarrow n_{H_2SO_4}$ phản ứng = 2.1,2 + 0,8 - 0,8 = 2,4 mol $\Rightarrow$ Đáp án C

Ví dụ 6: Hòa tan hoàn toàn 40 gam hỗn hợp gồm FeS_2, CuS, FeS bằng dung dịch HNO_3 thì thu được dung dịch X chỉ chứa hai muối và 4 mol NO_2, không có kết tủa tạo ra. Cho dung dịch NH_3 dư vào dung dịch X, lọc lấy kết tủa đem nung đến khối lượng không đổi thì thu được bao nhiêu gam chất rắn?

A. 32,0. **B.** 21,4 **C.** 24,0. **D**. 16,0.

Giải

Quy hỗn hợp về Fe, S và Cu. Ta có: $56x + 32y + 64z = 40$ (1)



$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$ | $N^{+5} + 1e \rightarrow N^{+4}$

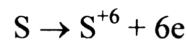
x x 3x | 4 ← 4



$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$



z z 2z



$S \rightarrow S^{+6} + 6e$



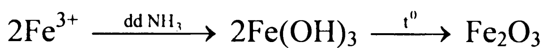
y y 6y

$\Rightarrow 3x + 2z + 6y = 4$ (2)

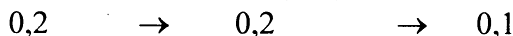
Dung dịch thu được chỉ chứa hai muối nên

$3n_{Fe^{3+}} + 2n_{Cu^{2+}} = 2n_{SO_4^{2-}} \Rightarrow 3x + 2z = 2y$ hay $3x - 2y + 2z = 0$ (3)

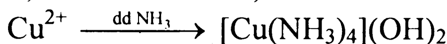
Giải hệ (1), (2) và (3) ta được: $\begin{cases} x = 0,2 \text{ mol} \\ y = 0,5 \text{ mol} \\ z = 0,2 \text{ mol} \end{cases}$



$2Fe^{3+} \xrightarrow{dd\ NH_3} 2Fe(OH)_3 \xrightarrow{t^0} Fe_2O_3$



0,2 → 0,2 → 0,1



$Cu^{2+} \xrightarrow{dd\ NH_3} [Cu(NH_3)_4](OH)_2$

$\Rightarrow m_{CR} = 160.0,1 = 16$ gam $\Rightarrow$ Đáp án D

Ví dụ 7: Hoà tan hết 17,92 gam hỗn hợp X gồm Fe_3O_4, FeO, Fe, CuO, Cu, Al, Al_2O_3 (trong đó oxi chiếm 25,446% phần trăm về khối lượng) trong dung dịch HNO_3, kết thúc các phản ứng thu được dung dịch Y và 1,736 lít hỗn hợp khí Z gồm N_2 và N_2O. Tỉ khối của Z so với H_2 là 15,29. Cho NaOH vào Y rồi đun nóng, không có khí thoát ra. Số mol HNO_3 đã phản ứng với X là

A. 1,215 mol **B.** 0,645 mol **C.** 1,392 mol **D.** 0,75 mol

Giải

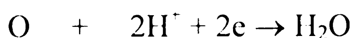
Gọi a, b lần lượt là số mol của N_2 và N_2O. Ta có hệ:

$$\begin{cases} a + b = \dfrac{1,736}{22,4} = 0,0775 \\ 28a + 44b = 15,29.2.0,0775 = 2,37 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0,065 \\ b = 0,0125 \end{cases}$$

Cho NaOH vào Y rồi đun nóng, không có khí thoát ra chứng tỏ không có phản ứng tạo muối NH_4NO_3.

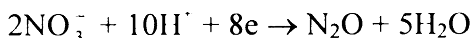
$$n_{O(X)} = \frac{17,92.25,446}{16.100} = 0,285 \text{ mol}$$

Quy X về Fe, Cu, Al và O. Để tính số mol HNO_3 phản ứng, ta dựa vào bán phản ứng khử sau:



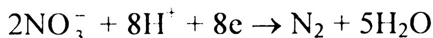
$$O \quad + \quad 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$$

$$0,285 \rightarrow 2.0,285$$



$$2NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow N_2O + 5H_2O$$

$$10.0,0125 \quad \leftarrow 0,0125$$



$$2NO_3^- + 8H^+ + 8e \rightarrow N_2 + 5H_2O$$

$$8.0,065 \quad \leftarrow 0,065$$

$\Rightarrow n_{HNO_3}$ phản ứng $= 2.0,285 + 10.0,0125 + 8.0,065 = 1,215$ mol

$\Rightarrow$ Đáp án A

Ví dụ 8: Hoà tan hết 2,44 gam hỗn hợp X gồm FeS_2, FeS, Fe, Cu và Cu_2S trong 50 gam dung dịch HNO_3 63% đun nóng, thu được dung dịch Y trong đó nồng độ của axit giảm xuống còn 39,13% và 4,368 lít NO_2 (sản phẩm khử duy nhất, dktc). Coi rằng nước bay hơi không đáng kể trong quá trình phản ứng. Tổng khối lượng của nguyên tố sắt trong 2,44 gam X là

A. 0.84 gam **B.** 0,56 gam **C.** 1,12 gam **D.** 1,68 gam

Giải

$n_{NO_2} = \dfrac{4,368}{22,4} = 0,195 \text{ mol} \Rightarrow m_Y = 2,44 + 50 - 46.0,195 = 43,47$ gam ;

n_{HNO_3} ban đầu $= \dfrac{50.63}{100.63} = 0,5$ mol

n_{HNO_3} còn $= \dfrac{39,13.43,47}{100.63} = 0,27 \text{ mol} \Rightarrow n_{HNO_3}$ phản ứng $= 0,5 - 0,27 = 0,23$ mol

Quy Y về Fe, Cu và S.



$$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$$



$$x \rightarrow \quad 3x$$



$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$$



$$y \rightarrow \quad 2y$$



$$S + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e$$



$$z \quad \rightarrow \quad 8z \rightarrow 6z$$



$$NO_3^- + 2H^+ + 1e \rightarrow NO_2 + H_2O$$

$$0,39 \leftarrow 0,195 \leftarrow 0,195$$

Theo định luật bảo toàn electron: $3x + 2y + 6z = 0,195$ (1)

Mặt khác: n_{HNO_3} phản ứng = n_{H^+} phản ứng = 0,39 - 8z = 0,23 ⇒ z = 0,02 mol

(1) ⇒ 3x + 2y = 0,075 (2)

Ngoài ra: 56x + 64y + 32.0,02 = 2,44 ⇒ 56x + 64y = 1,8 (3)

Giải hệ (2), (3) ta được: $\begin{cases} x = 0,015 \text{ mol} \\ y = 0,015 \text{ mol} \end{cases}$ ⇒ $\sum m_{Fe}$ = 0,84 gam ⇒ Đáp án A

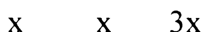
Ví dụ 9: Hoà tan hoàn toàn 40 gam hỗn hợp gồm FeS_2, CuS, FeS bằng dung dịch HNO_3 thì thu được dung dịch X chỉ chứa hai muối và 4 mol NO_2, không có kết tủa tạo ra. Cho dung dịch NH_3 tới dư vào dung dịch X, lọc lấy kết tủa đem nung đến khối lượng không đổi thì thu được bao nhiêu gam chất rắn?

A. 21,4. **B.** 16,0. **C.** 24,0. **D.** 32,0.

Giải

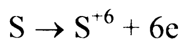
Quy hỗn hợp về Fe, S và Cu. Ta có: 56x + 32y + 64z = 40 (1)


$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$


x x 3x

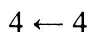

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$


z z 2z


$S \rightarrow S^{+6} + 6e$


y y 6y


$N^{+5} + 1e \rightarrow N^{+4}$

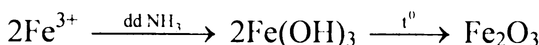

4 ← 4

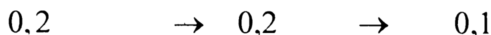
⇒ 3x + 2z + 6y = 4 (2)

Dung dịch thu được chỉ chứa hai muối nên

$3n_{Fe^{3+}} + 2n_{Cu^{2+}} = 2n_{SO_4^{2-}}$ ⇒ 3x + 2z = 2y hay 3x -2y + 2z = 0 (3)

Giải hệ (1), (2) và (3) ta được: $\begin{cases} x = 0,2 \text{ mol} \\ y = 0,5 \text{ mol} \\ z = 0,2 \text{ mol} \end{cases}$


$2Fe^{3+} \xrightarrow{dd\ NH_3} 2Fe(OH)_3 \xrightarrow{t^0} Fe_2O_3$


0,2 → 0,2 → 0,1


$Cu^{2+} \xrightarrow{dd\ NH_3} [Cu(NH_3)_4](OH)_2$

⇒ m_{CR} = 160.0,1 = 16 gam

⇒ Đáp án B

Ví dụ 10: Chia 42,72 gam hỗn hợp **X** gồm Fe_3O_4, Fe_2O_3, FeO, CuO, Cu và Fe thành hai phần bằng nhau. Phần 1 tác dụng với lượng dư khí CO đun nóng, kết thúc các phản ứng thu được chất rắn khan có khối lượng giảm 3,36 gam so với khối lượng phần 1. Cho phần 2 tác dụng hết với 200 gam dung dịch HNO_3 31,5%, sau khi kết thúc các phản ứng thu được dung dịch **Y** và 2,464 lít khí NO (sản phẩm khử duy nhất, đktc).

a) Tính số mol HNO_3 đã phản ứng.

b) Dung dịch **Y** hoà tan tối đa bao nhiêu gam Cu. Biết sản phẩm khử của N^{+5} là N^{+2} duy nhất.

c) Cho **Y** tác dụng với lượng dư dung dịch NH_3. Tính khối lượng kết tủa thu được sau khi kết thúc các phản ứng.

Giải

a) Quy X về Fe, Cu và O.

• Phần 1 + CO, t^0:

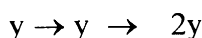
$\Rightarrow n_O$ (trong mỗi phần) $= \dfrac{3,36}{16} = 0,21\,mol$

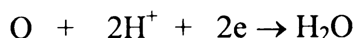
• Phần 2 + HNO_3: $n_{NO} = \dfrac{2,464}{22,4} = 0,11\,mol$; n_{HNO_3} ban đầu $= \dfrac{200.31,5}{63.100} = 1\,mol$

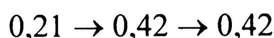

$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$


$x \rightarrow x \rightarrow 3x$

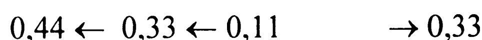

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$


$y \rightarrow y \rightarrow 2y$


$O + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$


$0,21 \rightarrow 0,42 \rightarrow 0,42$


$4HNO_3 + 3e \rightarrow NO + 2H_2O + 3NO_3^-$


$0,44 \leftarrow 0,33 \leftarrow 0,11 \qquad \rightarrow 0,33$

$\Rightarrow 3x + 2y = 0,42 + 0,33 = 0,75$ (1)

Mặt khác: $56x + 64y = 21,36 - 16.0,21 = 18$ (2)

Giải hệ (1)(2) ta được: $\begin{cases} x = 0,15\,mol \\ y = 0,15\,mol \end{cases}$

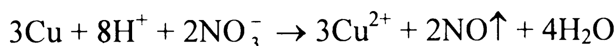
$\Rightarrow n_{HNO_3}$ phản ứng $= 0,42 + 0,44 = 0,86$ mol

$\Rightarrow n_{H^+}$ còn $= 1 - 0,86 = 0,14$ mol;

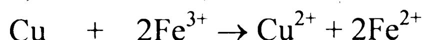
$n_{NO_3^-}$ còn $= 1 - 0,11 = 0,89$ mol

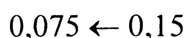
b) Dung dịch Y gồm:

0,15 mol Fe^{3+}; 0,15 mol Cu^{2+}; 0,14 mol H^+ và 0,89 mol NO_3^-.


$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$


$0,0525 \quad \leftarrow 0,14$


$Cu + 2Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$

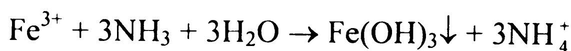

$0,075 \leftarrow 0,15$

$\Rightarrow m_{Cu} = (0,0525 + 0,075).64 = 8,16$ gam

c) Y + NH_3 dư:


$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$


$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$



$Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$

0,15 $\rightarrow$ 0,15

$\Rightarrow m_{\text{kết tủa}} = 107.0{,}15 = 16{,}05$ gam

b) Phương pháp quy đổi về phân tử

Một vài chú ý khi sử dụng phương pháp quy đổi về phân tử:

1. Khi quy hỗn hợp nhiều chất (hỗn hợp X) thành hỗn hợp hai hay chỉ còn một chất ta phải bảo toàn số mol nguyên tố hay bảo toàn khối lượng của hỗn hợp.

2. Có thể quy đổi hỗn hợp X về bất kì cặp nào, thậm chí quy về một chất. Tuy nhiên ta nên chọn cặp chất nào, thậm chí quy đổi về một chất. Tuy nhiên ta nên chọn cặp chất nào đơn giản có ít phản ứng oxi hóa - khử nhất để đơn giản việc tính toán.

3. Trong quá trình tính toán theo phương pháp quy đổi đôi khi ta gặp số âm đó là do sự bù trừ khối lượng các chất trong hỗn hợp. Trong trường hợp này ta vẫn tính toán bình thường và kết quả cuối cùng vẫn thỏa mãn.

4. Khi quy đổi hỗn hợp X về một chất Fe_xO_y thì oxit Fe_xO_y tìm được chỉ là oxit giả định không có thực.

Ví dụ 1: Cho 8,96 lít hỗn hợp 2 khí H_2 và CO (đktc) đi qua ống sứ đựng 0,2 mol Al_2O_3 và 0,3 mol CuO nung nóng đến phản ứng hoàn toàn thu được chất rắn X. X phản ứng vừa đủ trong 0,5 lít dung dịch HNO_3 có nồng độ *a* M (sản phẩm khử là khí NO duy nhất). Giá trị của *a* là

A. 3,67. **B.** 2,80. **C.** 4,00. **D.** 2,00.

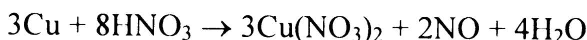
Giải

Quy hỗn hợp khí về H_2: 0,4 (mol)



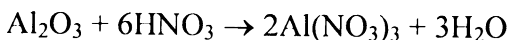
$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$

0,3 $\rightarrow$ 0,3 $\rightarrow$ 0,3



$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

0,3 $\rightarrow$ 0,8



$Al_2O_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2Al(NO_3)_3 + 3H_2O$

0,2 $\rightarrow$ 1,2

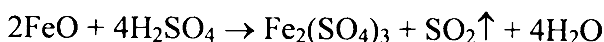
$\Rightarrow a = \dfrac{1{,}2 + 0{,}8}{0{,}5} = 4\,M \Rightarrow$ Đáp án C

Ví dụ 2: Nung 8,4 gam Fe trong không khí, sau phản ứng thu được m gam chất rắn X gồm Fe, Fe_2O_3, Fe_3O_4 và FeO. Hòa tan m gam hỗn hợp X vào dung dịch H_2SO_4 đặc, nóng (dư), thu được 1,12 lít SO_2 (đktc). Giá trị của m là

A. 11,2 gam **B.** 10,2 gam **C.** 7,2 gam **D.** 6,9 gam

Giải

- Quy hỗn hợp X về hai chất FeO, Fe_2O_3



$2FeO + 4H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 4H_2O$

$0,1 \longleftarrow 0,05$

Áp dụng ĐLBT nguyên tố:

$$n_{Fe_2O_3} = \frac{1}{2}(n_{Fe} - n_{FeO}) = \frac{1}{2}(\frac{8,4}{56} - 0,1) = 0,025 \text{ mol}$$

$\Rightarrow m = 160.0,025 + 72.0,1 = 11,2$ gam $\Rightarrow$ Đáp án A

• Quy hỗn hợp X về hai chất Fe, Fe_2O_3:



$2Fe + 6H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$

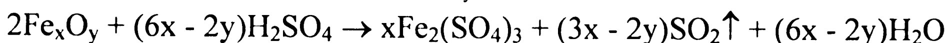
$0,1/3 \longleftarrow 0,05$

$\Rightarrow$ Áp dụng ĐLBT nguyên tố:

$$n_{Fe_2O_3} = \frac{1}{2}(n_{Fe} - n_{Fe(X)}) = \frac{1}{2}(\frac{8,4}{56} - 0,1/3) = \frac{0,35}{6} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m = 160.\frac{0,35}{6} + 56.\frac{0,1}{3} = 11,2 \text{ gam} \Rightarrow \text{Đáp án A}$$

• Quy hỗn hợp X về một chất Fe_xO_y



$2Fe_xO_y + (6x - 2y)H_2SO_4 \rightarrow xFe_2(SO_4)_3 + (3x - 2y)SO_2\uparrow + (6x - 2y)H_2O$

$0,1/(3x - 2y) \longleftarrow 0,05$

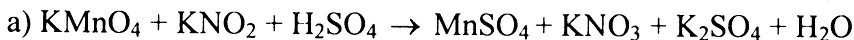
$$\Rightarrow n_{Fe} = 0,15 = 0,1x/(3x - 2y) \Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{6}{7} \ (Fe_6O_7)$$

$$\Rightarrow m = 448.\frac{0,1}{3.6 - 2.7} = 11,2 \text{ gam} \Rightarrow \text{Đáp án A}$$

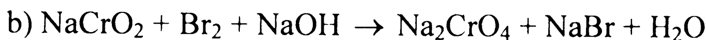
Chú ý: Vẫn có thể quy hỗn hợp X về hai chất (FeO và Fe_3O_4) hoặc (Fe và FeO) hoặc (Fe_3O_4 và Fe) nhưng việc tính toán sẽ trở nên phức tạp hơn.

C. BÀI TẬP

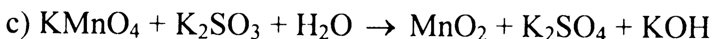
1. Cân bằng các phương trình phản ứng sau theo phương pháp thăng bằng electron. Với mỗi phản ứng cho biết chất oxi hoá, chất khử, sự oxi hoá và sự khử?



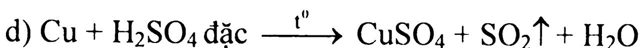
a) $KMnO_4 + KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + KNO_3 + K_2SO_4 + H_2O$



b) $NaCrO_2 + Br_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + NaBr + H_2O$



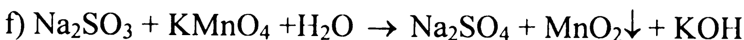
c) $KMnO_4 + K_2SO_3 + H_2O \rightarrow MnO_2 + K_2SO_4 + KOH$



d) $Cu + H_2SO_4$ đặc $\xrightarrow{t^0} CuSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$



e) $Al + HNO_3 \rightarrow Al(NO_3)_3 + N_2O\uparrow + H_2O$



f) $Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + MnO_2\downarrow + KOH$



g) $FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$



h) $Fe_3O_4 + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + H_2O$

i) $Fe + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + N_xO_y + H_2O$

k) $Fe_3O_4 + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + N_xO_y + H_2O$

l) $Fe_xO_y + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + H_2O$

m) $M_xO_y + HNO_3 \rightarrow M(NO_3)_n + NO\uparrow + H_2O$

n) $Fe_xO_y + CO \rightarrow Fe_nO_m + CO_2$

o) $FeS_2 + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + NO + H_2O$

p) $Cu_2S + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 + NO\uparrow + H_2O$

x) $As_2S_3 + KClO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + KCl$

s) $H_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow S\downarrow + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

2. Hoàn thành và cân bằng các phản ứng sau bằng phương pháp ion – electron:

a) $KMnO_4 + NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

b) $Cr_2O_3 + O_2 + NaOH \rightarrow$

c) $FeO + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$

d) $NaCrO_2 + O_2 + NaOH \rightarrow$

e) $Cr(OH)_3 + Br_2 + NaOH \rightarrow$

f) $K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 \rightarrow$

g) $CuS + HNO_3$ đặc $\rightarrow$

i) $FeS_2 + HNO_3$ loãng $\rightarrow$

k) $KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

3. Hoàn thành và cân bằng các phản ứng sau theo phương pháp thăng bằng electron:

a) $Al + HNO_3 \rightarrow$

b) $H_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

c) $Fe + HNO_3 \rightarrow$

d) $FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$

4. Để m gam bột Fe trong không khí sau một thời gian thu được chất rắn A nặng 12 gam gồm Fe, FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4. Hoà tan hoàn toàn A bằng dung dịch HNO_3 loãng dư thấy có 2,24 lít khí NO duy nhất sinh ra (đktc) và thu được dung dịch chỉ chứa muối Fe duy nhất.

a) Viết các phương trình phản ứng xảy ra

b) Tính m

c) Hỗn hợp X gồm Fe và Cu có khối lượng 6 gam. Tỉ lệ khối lượng giữa Fe và Cu là 7 : 8. Cho X vào 1 lượng dung dịch HNO_3 khuấy đều cho phản ứng xảy ra hoàn toàn thì được một phần chất rắn Y nặng 4,32 gam, dung dịch muối sắt và khí NO. Tính lượng muối sắt tạo thành trong dung dịch.

5. Hỗn hợp X gồm FeS_2 và MS có số mol như nhau, M là kim loại có hoá trị II không đổi. Cho 5,208 gam X tác dụng hoàn toàn với lượng dư dung dịch HNO_3 đun nóng, thu được dung dịch A_1 và 10,5728 lít hỗn hợp khí A_2 (đktc) có khối lượng là 21,072 gam gồm NO_2 và NO. Thêm một lượng dư dung dịch $BaCl_2$ loãng vào A_1 thấy tạo thành m_1 gam chất kết tủa trong dung dịch dư axit trên.

a) Cho biết tên kim loại M

b) Tính giá trị của m_1

6. Để xác định hàm lượng oxi tan trong nước người ta lấy 100,00 ml nước rồi cho ngay $MnSO_4$ (dư) và NaOH vào nước. Sau khi lắc kĩ (không cho tiếp xúc với không khí) $Mn(OH)_2$ bị oxi oxi hoá thành $MnO(OH)_2$. Thêm axit (dư), khi ấy $MnO(OH)_2$ bị Mn^{2+} khử thành Mn^{3+}. Cho KI (dư) vào hỗn hợp, Mn^{3+} oxi hoá I^- thành I_3^-. Chuẩn độ I_3^- hết 10,50 ml $Na_2S_2O_3$ $9{,}800.10^{-3}$ M.

a) Viết các phương trình ion của các phản ứng đã xảy ra trong thí nghiệm .

b) Tính hàm lượng (mg/l) của oxi tan trong nước.

7. Nhúng hai tấm kẽm, mỗi tấm có khối lượng 10 gam vào hai dung dịch muối kim loại hoá trị II. Sau một thời gian xác định, lấy hai tấm kẽm ra khỏi dung dịch, rửa sạch, làm khô rồi cân lại. Kết quả cho thấy một tấm có khối lượng 9,55 gam, tấm kia có khối lượng 17,1 gam. Cho biết: Một trong hai dung dịch muối kim loại hoá trị II là muối sắt (II); lượng kẽm tham gia phản ứng ở hai dung dịch là như nhau.

a) Giải thích hiện tượng xảy ra ở mỗi dung dịch.

b) Cho biết kim loại nào tham gia vào thành phần dung dịch muối thứ hai.

(Đề thi HSGQG năm 2005 - 2006)

8. Hoà tan 7,20 gam sắt cục chứa Fe_2O_3 vào một lượng rất dư dung dịch H_2SO_4 loãng rồi thêm nước cất đến thể tích đúng 500 ml. Lấy 25 ml dung dịch đó rồi thêm dần 12,50 ml dung dịch $KMnO_4$ 0,096 M thì xuất hiện màu hồng tím trong dung dịch.

a) Xác định hàm lượng (phần trăm về khối lượng) của Fe tinh khiết trong sắt cục.

b) Nếu lấy cùng một khối lượng sắt cục có cùng hàm lượng của Fe tinh khiết nhưng chứa tạp chất FeO và làm lại thí nghiệm giống như trên thì lượng dung dịch $KMnO_4$ 0,096 M cần dùng là bao nhiêu?

9. Hỗn hợp bột A gồm 3 kim loại Mg, Zn, Al. Khi hoà tan hết 7,5 gam A vào 1lít dung dịch HNO_3 thu được 1 lít dung dịch B và hỗn hợp khí D gồm NO và N_2O. Thu khí D vào bình dung tích 3,2 lít có chứa sẵn N_2 ở 0^0C và 0,23 atm thì nhiệt độ trong bình tăng lên đến $27{,}3^0$C, áp suất tăng lên đến 1,10 atm, khối lượng bình tăng thêm 3,72 gam. Nếu cho 7,5 gam A vào dung dịch KOH dư thì sau khi kết thúc phản ứng khối lượng dung dịch tăng thêm 5,82 gam. Tính thành phần phần trăm khối lượng mỗi kim loại trong A.

10. Hỗn hợp X gồm 2 kim loại Al và Cu. Cho 18,2 gam X vào 100 ml dung dịch Y chứa H_2SO_4 12M và HNO_3 2M, đun nóng tạo ra dung dịch Z và 8,96 lít (đktc) hỗn hợp T gồm NO và khí D không màu. Hỗn hợp T có tỉ khối so với hiđro là 23,5. Tính khối lượng mỗi kim loại trong hỗn hợp đầu và tổng khối lượng muối trong dung dịch Z.

11. Hòa tan a gam hỗn hợp Cu và Fe (trong đó Fe chiếm 30% về khối lượng) bằng 50 ml dung dịch HNO_3 63% (d = 1,38 g/ml), khuấy đều cho tới phản ứng hoàn toàn thu được chất rắn A cân nặng 0,75a gam, dung dịch B và 6,104 lít

hỗn hợp khí NO và NO_2 (đktc). Hỏi cô cạn dung dịch B thu được bao nhiêu gam muối khan?

12. X, Y là kim loại đơn hóa trị II và III. Hòa tan hết 14,0 gam hỗn hợp X,Y bằng axit HNO_3 thoát ra 14,784 lít ($27,3^0C$ và 1,1atm) hỗn hợp 2 khí oxit có màu nâu và có tỉ khối so với He = 9,56, dung dịch nhận được chỉ chứa nitrat kim loại. Cùng lượng hỗn hợp 2 kim loại trên cho tác dụng với axit HCl dư thì cũng thoát ra 14,784 lít khí ($27,3^0C$ và 1atm) và còn lại 3,2 gam chất rắn không tan. Xác định X, Y và tính % lượng mỗi kim loại trong hỗn hợp đầu.

13. Cho 21,52 gam hỗn hợp A gồm kim loại X đơn hóa trị II và muối nitrat của nó vào bình kín dung tích không đổi 3 lít (không chứa không khí) rồi nung bình đến nhiệt độ cao để phản ứng xảy ra hoàn toàn, sản phẩm thu được là oxit kim loại. Sau phản ứng đưa bình về $54,6^0C$ thì áp suất trong bình là P. Chia đôi chất rắn trong bình sau phản ứng: phần 1 phản ứng vừa đủ với 667 ml dung dịch HNO_3 nồng độ 0,38M thoát ra khí NO duy nhất và dung dịch chỉ chứa nitrat kim loại. Phần 2 phản ứng vừa hết với 300 ml dung dịch H_2SO_4 loãng 0,2M thu được dung dịch B.

a) Xác định kim loại X và tính % lượng mỗi chất trong A.

b) Tính P.

14. Hòa tan hoàn toàn 2,52 gam hỗn hợp Mg và Al bằng dung dịch HCl thu được 2,688 lít hiđro (đktc). Cũng lượng hỗn hợp này nếu hòa tan hoàn toàn bằng H_2SO_4 đặc nóng thì thu được 0,03 mol một sản phẩm duy nhất hình thành do sự khử S^{+6}.

a) Xác định sản phẩm duy nhất nói trên.

b) Nếu hòa tan hoàn toàn cũng lượng hỗn hợp trên bằng dung dịch HNO_3 10,5% (d =1,2 g/ml) thì thu được 0,03 mol một sản phẩm duy nhất hình thành do sự khử N^{+5}. Tính thể tích tối thiểu dung dịch HNO_3 đã dùng.

15. Một miếng Mg bị oxi hóa một phần được chia làm 2 phần bằng nhau:

- Phần 1 cho hòa tan hết trong dung dịch HCl thì thoát ra 3,136 lít khí. Cô cạn dung dịch thu được 14,25 gam chất rắn A.
- Phần 2 cho hòa tan hết trong dung dịch HNO_3 thì thoát ra 0,448 lít khí X nguyên chất. Cô cạn dung dịch thu được 23 gam chất rắn B.

a) Tính % số mol Mg đã bị oxi hóa.(các thể tích khí đều đo ở đktc)

b) Xác định khí X.

16. Cho 23,52 gam hỗn hợp 3 kim loại Mg, Fe, Cu vào 200 ml dung dịch HNO_3 3,4M khuấy đều thấy thoát ra một khí duy nhất hơi nặng hơn không khí, trong dung dịch còn dư một kim loại chưa tan hết, đổ tiếp từ từ dung dịch H_2SO_4 5M vào, chất khí trên lại thoát ra cho đến khi kim loại vừa tan hết thì mất đúng 44 ml, thu được dung dịch A. Lấy 1/2 dung dịch A, cho dung dịch NaOH cho đến dư vào, lọc kết tủa, rửa rồi nung ngoài không khí đến khối lượng không đổi thu được chất rắn B nặng 15,6 gam. Tính % số mol mỗi kim loại trong hỗn hợp.

17. Cho từ từ khí CO qua ống chứa 6,4 gam CuO đun nóng. Khí ra khỏi ống được hấp thụ hoàn toàn bằng 150 ml nước vôi trong nồng độ 0,1M thấy tách ra 1,0 gam kết tủa trắng, đun sôi phần nước lọc lại thấy có vẩn đục. Chất rắn còn lại trong ống được cho vào 500 ml dung dịch HNO_3 0,32M thoát ra V_1 lít khí NO. Nếu thêm 760 ml dung dịch HCl 1,333M vào dung dịch sau phản ứng thì lại thoát ra thêm V_2 lít khí NO nữa. Nếu tiếp tục thêm 24 gam Mg thì thấy thoát ra V_3 lít khí hỗn hợp khí N_2 và H_2, lọc dung dịch cuối cùng thu được chất rắn X.

a) Tính V_1, V_2, V_3 (đktc).

b) Tính thành phần X (giả thiết các phản ứng xảy ra hoàn toàn).

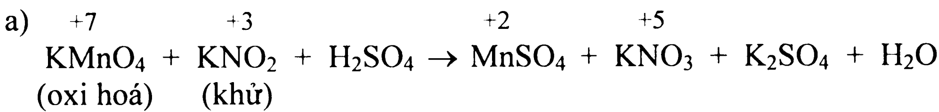
18. Hòa tan 17,4 gam hỗn hợp 3 kim loại Al, Cu, Fe trong dung dịch HCl dư thấy thoát ra 8,96 lít khí (đktc). Nếu cho 34,8 gam hỗn hợp trên tác dụng với dung dịch $CuSO_4$ dư rồi lọc chất rắn tạo ra hòa tan bằng HNO_3 thì thoát ra 26,88 lít hỗn hợp khí (đktc) có tỉ khối so với oxi bằng 1,271. Viết các phương trình phản ứng và tính khối lượng mỗi kim loại trong 17,4 gam hỗn hợp ban đầu.

19. Trộn CuO với một oxit kim loại đơn hóa trị II theo tỉ lệ mol 1:2 được hỗn hợp A. Dẫn một luồng khí H_2 dư đi qua 3,6 gam A nung nóng thu được hỗn hợp B. Để hòa tan hết B cần 60 ml dung dịch HNO_3 nồng độ 2,5M và thu được V lít khí NO duy nhất (đktc) và dung dịch chỉ chứa nitat kim loại. Xác định kim loại hóa trị II nói trên và tính V.

D. HƯỚNG DẪN GIẢI

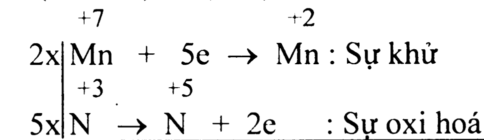
1.

a)



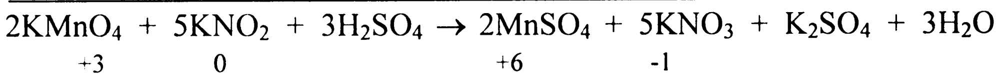
$\overset{+7}{KMnO_4} + \overset{+3}{KNO_2} + H_2SO_4 \rightarrow \overset{+2}{MnSO_4} + \overset{+5}{KNO_3} + K_2SO_4 + H_2O$

(oxi hoá) (khử)

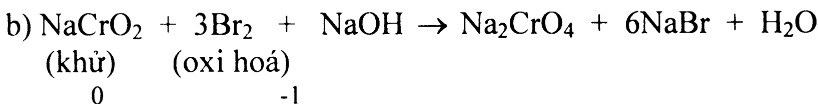


$2\times \mid \overset{+7}{Mn} + 5e \rightarrow \overset{+2}{Mn}$: Sự khử

$5\times \mid \overset{+3}{N} \rightarrow \overset{+5}{N} + 2e$: Sự oxi hoá

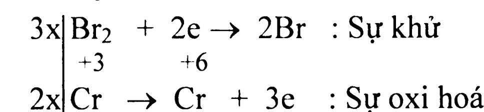


$2KMnO_4 + 5KNO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5KNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$



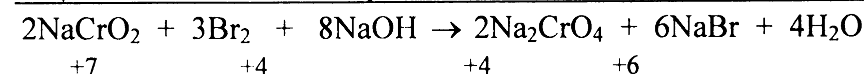
b) $\overset{+3}{NaCrO_2} + \overset{0}{3Br_2} + NaOH \rightarrow \overset{+6}{Na_2CrO_4} + \overset{-1}{6NaBr} + H_2O$

(khử) (oxi hoá)

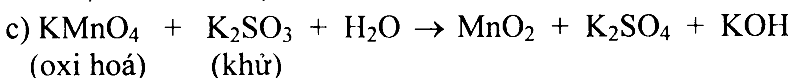


$3\times \mid \overset{0}{Br_2} + 2e \rightarrow \overset{-1}{2Br}$: Sự khử

$2\times \mid \overset{+3}{Cr} \rightarrow \overset{+6}{Cr} + 3e$: Sự oxi hoá

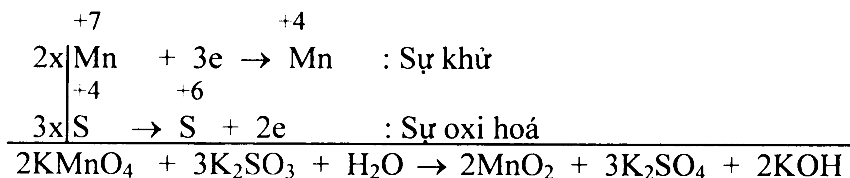


$2NaCrO_2 + 3Br_2 + 8NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 4H_2O$



c) $\overset{+7}{KMnO_4} + \overset{+4}{K_2SO_3} + H_2O \rightarrow \overset{+4}{MnO_2} + \overset{+6}{K_2SO_4} + KOH$

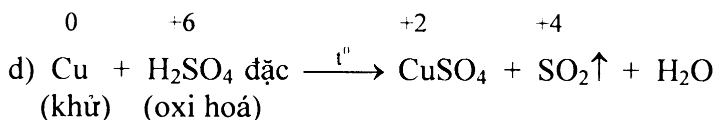
(oxi hoá) (khử)



$2x \mid \overset{+7}{Mn} + 3e \rightarrow \overset{+4}{Mn}$: Sự khử

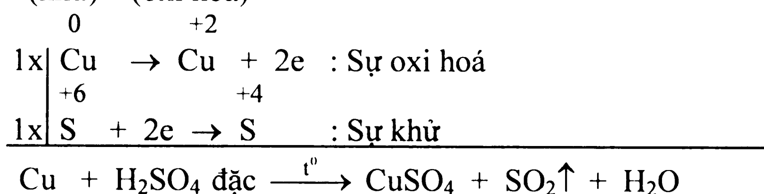
$3x \mid \overset{+4}{S} \rightarrow \overset{+6}{S} + 2e$: Sự oxi hoá

$2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3K_2SO_4 + 2KOH$



d) $\overset{0}{Cu} + H_2\overset{+6}{S}O_4$ đặc $\xrightarrow{t^0} \overset{+2}{Cu}SO_4 + \overset{+4}{S}O_2\uparrow + H_2O$

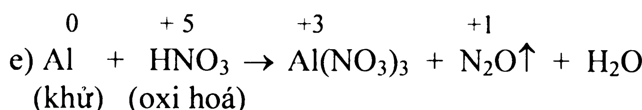
(khử) (oxi hoá)



$1x \mid \overset{0}{Cu} \rightarrow \overset{+2}{Cu} + 2e$: Sự oxi hoá

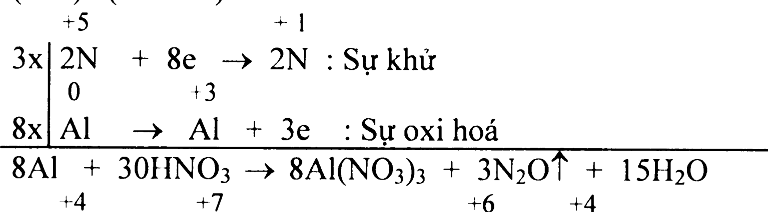
$1x \mid \overset{+6}{S} + 2e \rightarrow \overset{+4}{S}$: Sự khử

$Cu + H_2SO_4$ đặc $\xrightarrow{t^0} CuSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$



e) $\overset{0}{Al} + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow \overset{+3}{Al}(NO_3)_3 + \overset{+1}{N_2}O\uparrow + H_2O$

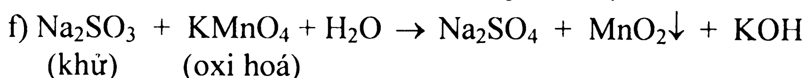
(khử) (oxi hoá)



$3x \mid 2\overset{+5}{N} + 8e \rightarrow 2\overset{+1}{N}$: Sự khử

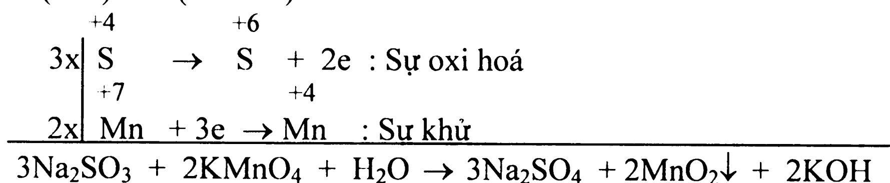
$8x \mid \overset{0}{Al} \rightarrow \overset{+3}{Al} + 3e$: Sự oxi hoá

$8Al + 30HNO_3 \rightarrow 8Al(NO_3)_3 + 3N_2O\uparrow + 15H_2O$



f) $Na_2\overset{+4}{S}O_3 + K\overset{+7}{Mn}O_4 + H_2O \rightarrow Na_2\overset{+6}{S}O_4 + \overset{+4}{Mn}O_2\downarrow + KOH$

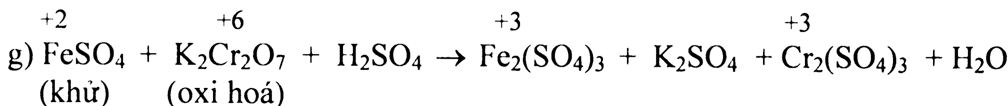
(khử) (oxi hoá)



$3x \mid \overset{+4}{S} \rightarrow \overset{+6}{S} + 2e$: Sự oxi hoá

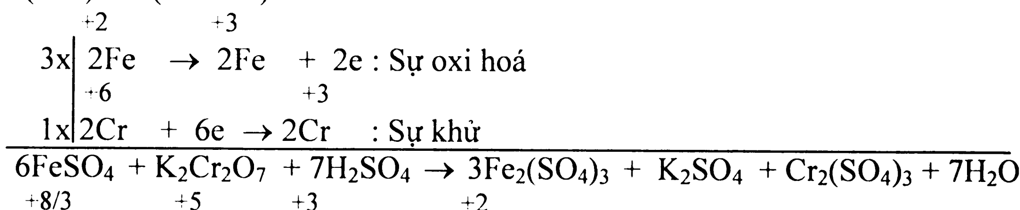
$2x \mid \overset{+7}{Mn} + 3e \rightarrow \overset{+4}{Mn}$: Sự khử

$3Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O \rightarrow 3Na_2SO_4 + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$



g) $\overset{+2}{Fe}SO_4 + K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7 + H_2SO_4 \rightarrow \overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + K_2SO_4 + \overset{+3}{Cr_2}(SO_4)_3 + H_2O$

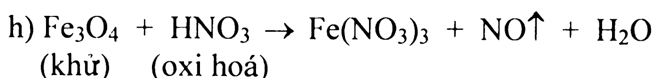
(khử) (oxi hoá)



$3x \mid 2\overset{+2}{Fe} \rightarrow 2\overset{+3}{Fe} + 2e$: Sự oxi hoá

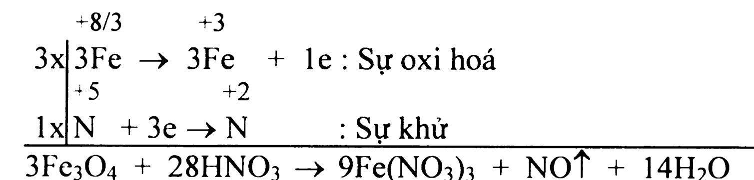
$1x \mid 2\overset{+6}{Cr} + 6e \rightarrow 2\overset{+3}{Cr}$: Sự khử

$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$



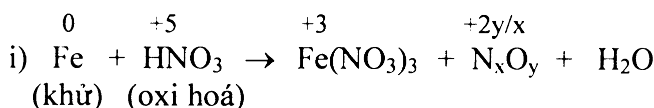
h) $\overset{+8/3}{Fe_3}O_4 + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow \overset{+3}{Fe}(NO_3)_3 + \overset{+2}{N}O\uparrow + H_2O$

(khử) (oxi hoá)



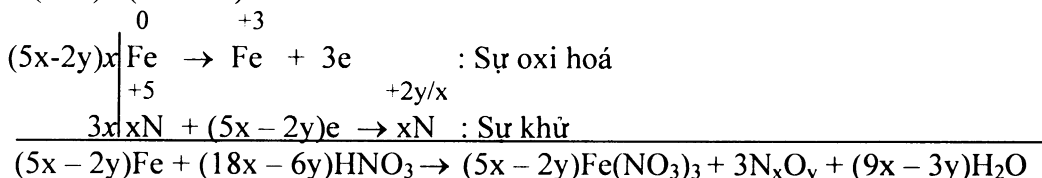
$$\begin{array}{l|l} 3x & 3\overset{+8/3}{Fe} \rightarrow 3\overset{+3}{Fe} + 1e : \text{Sự oxi hoá} \\ 1x & \overset{+5}{N} + 3e \rightarrow \overset{+2}{N} \quad : \text{Sự khử} \end{array}$$

$$3Fe_3O_4 + 28HNO_3 \rightarrow 9Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 14H_2O$$



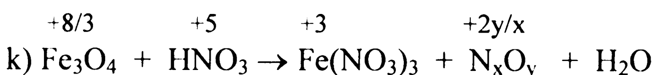
i) $\overset{0}{Fe} + \overset{+5}{HNO_3} \rightarrow \overset{+3}{Fe}(NO_3)_3 + \overset{+2y/x}{N_xO_y} + H_2O$

(khử) (oxi hoá)

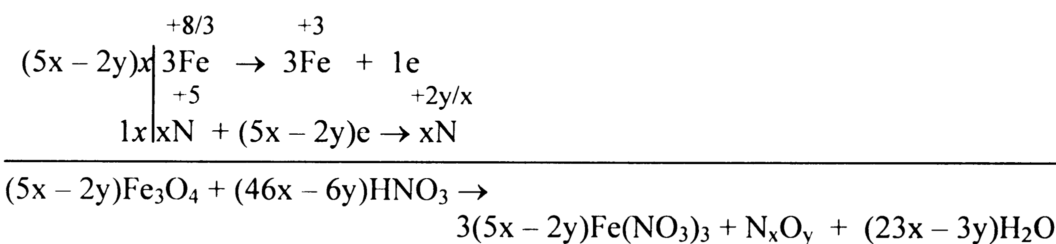


$$\begin{array}{l|l} (5x-2y)x & \overset{0}{Fe} \rightarrow \overset{+3}{Fe} + 3e \quad : \text{Sự oxi hoá} \\ 3x & x\overset{+5}{N} + (5x-2y)e \rightarrow x\overset{+2y/x}{N} \quad : \text{Sự khử} \end{array}$$

$$(5x-2y)Fe + (18x-6y)HNO_3 \rightarrow (5x-2y)Fe(NO_3)_3 + 3N_xO_y + (9x-3y)H_2O$$

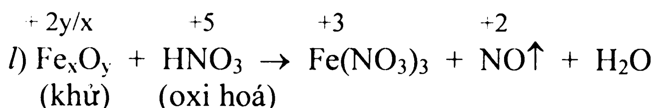


k) $\overset{+8/3}{Fe_3O_4} + \overset{+5}{HNO_3} \rightarrow \overset{+3}{Fe}(NO_3)_3 + \overset{+2y/x}{N_xO_y} + H_2O$



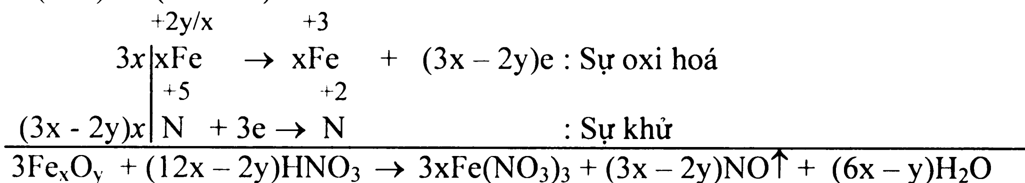
$$\begin{array}{l|l} (5x-2y)x & 3\overset{+8/3}{Fe} \rightarrow 3\overset{+3}{Fe} + 1e \\ 1x & x\overset{+5}{N} + (5x-2y)e \rightarrow x\overset{+2y/x}{N} \end{array}$$

$$(5x-2y)Fe_3O_4 + (46x-6y)HNO_3 \rightarrow$$
$$3(5x-2y)Fe(NO_3)_3 + N_xO_y + (23x-3y)H_2O$$



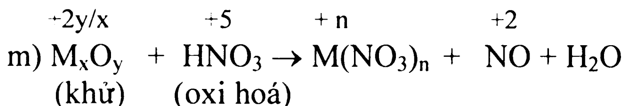
l) $\overset{+2y/x}{Fe_xO_y} + \overset{+5}{HNO_3} \rightarrow \overset{+3}{Fe}(NO_3)_3 + \overset{+2}{NO}\uparrow + H_2O$

(khử) (oxi hoá)



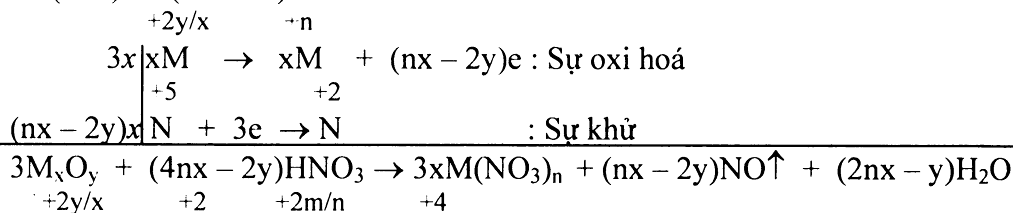
$$\begin{array}{l|l} 3x & x\overset{+2y/x}{Fe} \rightarrow x\overset{+3}{Fe} + (3x-2y)e : \text{Sự oxi hoá} \\ (3x-2y)x & \overset{+5}{N} + 3e \rightarrow \overset{+2}{N} \quad : \text{Sự khử} \end{array}$$

$$3Fe_xO_y + (12x-2y)HNO_3 \rightarrow 3xFe(NO_3)_3 + (3x-2y)NO\uparrow + (6x-y)H_2O$$



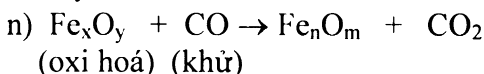
m) $\overset{+2y/x}{M_xO_y} + \overset{+5}{HNO_3} \rightarrow \overset{+n}{M}(NO_3)_n + \overset{+2}{NO} + H_2O$

(khử) (oxi hoá)



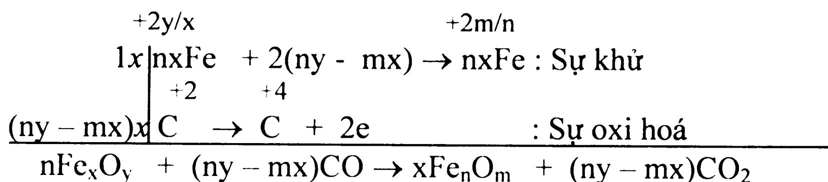
$$\begin{array}{l|l} 3x & x\overset{+2y/x}{M} \rightarrow x\overset{+n}{M} + (nx-2y)e : \text{Sự oxi hoá} \\ (nx-2y)x & \overset{+5}{N} + 3e \rightarrow \overset{+2}{N} \quad : \text{Sự khử} \end{array}$$

$$3M_xO_y + (4nx-2y)HNO_3 \rightarrow 3xM(NO_3)_n + (nx-2y)NO\uparrow + (2nx-y)H_2O$$



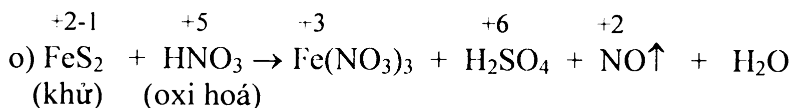
n) $\overset{+2y/x}{Fe_xO_y} + \overset{+2}{CO} \rightarrow \overset{+2m/n}{Fe_nO_m} + \overset{+4}{CO_2}$

(oxi hoá) (khử)



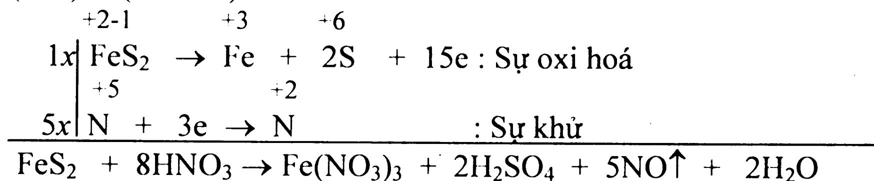
$$\begin{array}{l|l} 1x & \overset{+2y/x}{nxFe} + 2(ny - mx) \rightarrow \overset{+2m/n}{nxFe} : \text{Sự khử} \\ (ny - mx)x & \overset{+2}{C} \rightarrow \overset{+4}{C} + 2e \quad : \text{Sự oxi hoá} \end{array}$$

$$nFe_xO_y + (ny - mx)CO \rightarrow xFe_nO_m + (ny - mx)CO_2$$



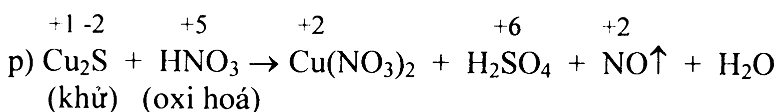
o) $\overset{+2-1}{FeS_2} + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow \overset{+3}{Fe}(NO_3)_3 + H_2\overset{+6}{S}O_4 + \overset{+2}{N}O\uparrow + H_2O$

(khử) (oxi hoá)



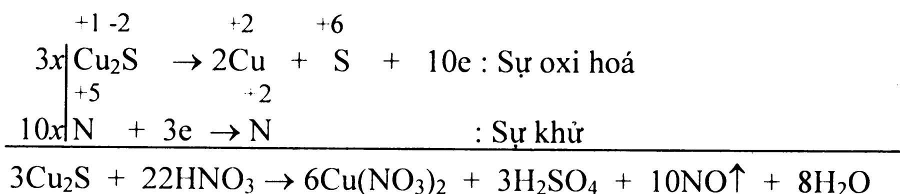
$$\begin{array}{l|l} 1x & \overset{+2-1}{FeS_2} \rightarrow \overset{+3}{Fe} + 2\overset{+6}{S} + 15e : \text{Sự oxi hoá} \\ 5x & \overset{+5}{N} + 3e \rightarrow \overset{+2}{N} \quad : \text{Sự khử} \end{array}$$

$$FeS_2 + 8HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + 2H_2SO_4 + 5NO\uparrow + 2H_2O$$



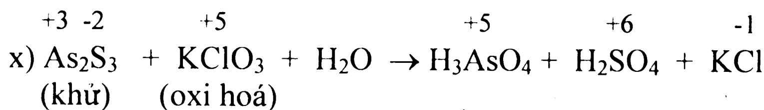
p) $\overset{+1\,-2}{Cu_2S} + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow \overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + H_2\overset{+6}{S}O_4 + \overset{+2}{N}O\uparrow + H_2O$

(khử) (oxi hoá)



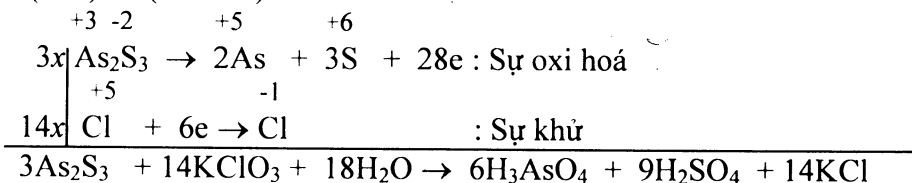
$$\begin{array}{l|l} 3x & \overset{+1\,-2}{Cu_2S} \rightarrow 2\overset{+2}{Cu} + \overset{+6}{S} + 10e : \text{Sự oxi hoá} \\ 10x & \overset{+5}{N} + 3e \rightarrow \overset{+2}{N} \quad : \text{Sự khử} \end{array}$$

$$3Cu_2S + 22HNO_3 \rightarrow 6Cu(NO_3)_2 + 3H_2SO_4 + 10NO\uparrow + 8H_2O$$



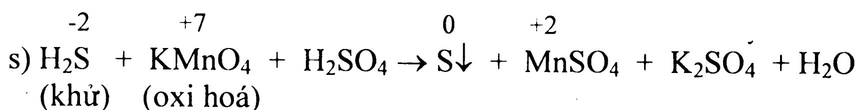
x) $\overset{+3\,-2}{As_2S_3} + K\overset{+5}{Cl}O_3 + H_2O \rightarrow H_3\overset{+5}{As}O_4 + H_2\overset{+6}{S}O_4 + K\overset{-1}{Cl}$

(khử) (oxi hoá)



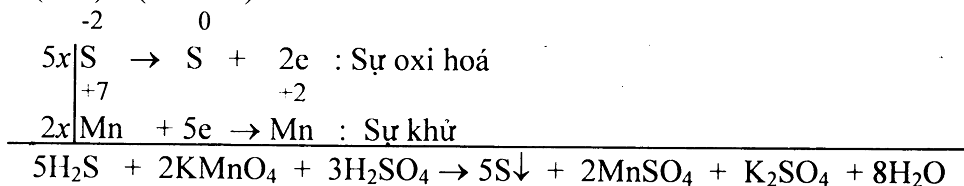
$$\begin{array}{l|l} 3x & \overset{+3\,-2}{As_2S_3} \rightarrow 2\overset{+5}{As} + 3\overset{+6}{S} + 28e : \text{Sự oxi hoá} \\ 14x & \overset{+5}{Cl} + 6e \rightarrow \overset{-1}{Cl} \quad : \text{Sự khử} \end{array}$$

$$3As_2S_3 + 14KClO_3 + 18H_2O \rightarrow 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 14KCl$$



s) $H_2\overset{-2}{S} + K\overset{+7}{Mn}O_4 + H_2SO_4 \rightarrow \overset{0}{S}\downarrow + \overset{+2}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

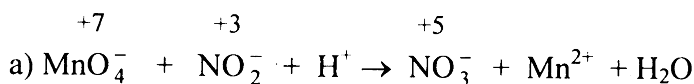
(khử) (oxi hoá)



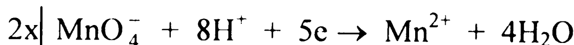
$$\begin{array}{l|l} 5x & \overset{-2}{S} \rightarrow \overset{0}{S} + 2e \quad : \text{Sự oxi hoá} \\ 2x & \overset{+7}{Mn} + 5e \rightarrow \overset{+2}{Mn} \quad : \text{Sự khử} \end{array}$$

$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5S\downarrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

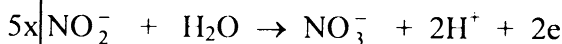
2.



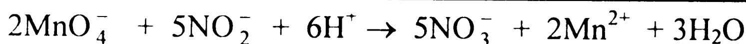
a) $\overset{+7}{Mn}O_4^- + \overset{+3}{N}O_2^- + H^+ \rightarrow \overset{+5}{N}O_3^- + Mn^{2+} + H_2O$



$2x \mid MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

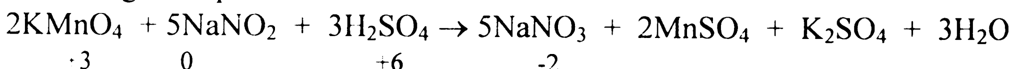


$5x \mid NO_2^- + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + 2e$



$2MnO_4^- + 5NO_2^- + 6H^+ \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$

⇒ Phương trình phân tử:

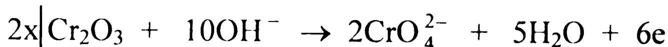


$2KMnO_4 + 5NaNO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5NaNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$

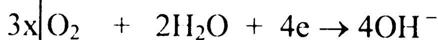
+3 0 +6 -2



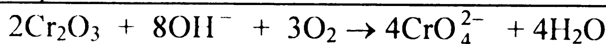
b) $Cr_2O_3 + O_2 + OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + H_2O$



$2x \mid Cr_2O_3 + 10OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 5H_2O + 6e$

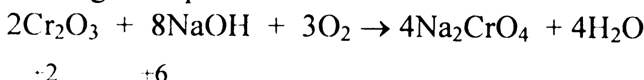


$3x \mid O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$



$2Cr_2O_3 + 8OH^- + 3O_2 \rightarrow 4CrO_4^{2-} + 4H_2O$

⇒ Phương trình phân tử:

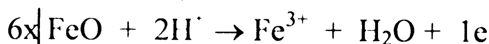


$2Cr_2O_3 + 8NaOH + 3O_2 \rightarrow 4Na_2CrO_4 + 4H_2O$

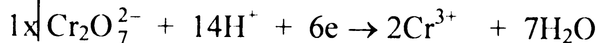
+2 +6



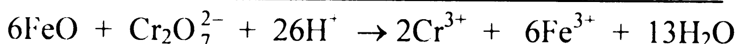
c) $FeO + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+} + H_2O$



$6x \mid FeO + 2H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O + 1e$

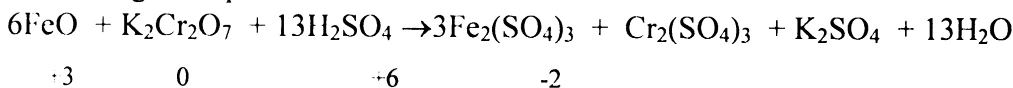


$1x \mid Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$



$6FeO + Cr_2O_7^{2-} + 26H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 13H_2O$

⇒ Phương trình phân tử:

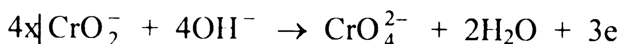


$6FeO + K_2Cr_2O_7 + 13H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 13H_2O$

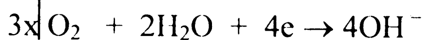
+3 0 +6 -2



d) $CrO_2^- + O_2 + OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + H_2O$



$4x \mid CrO_2^- + 4OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e$

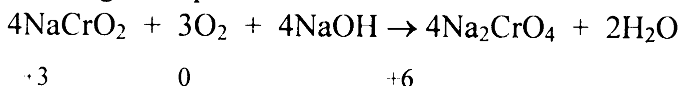


$3x \mid O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$



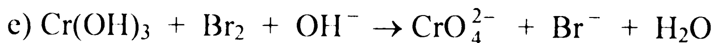
$4CrO_2^- + 3O_2 + 4OH^- \rightarrow 4CrO_4^{2-} + 2H_2O$

⇒ Phương trình phân tử:

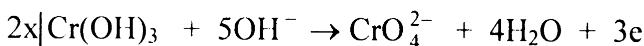


$4NaCrO_2 + 3O_2 + 4NaOH \rightarrow 4Na_2CrO_4 + 2H_2O$

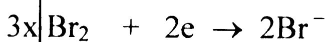
+3 0 +6



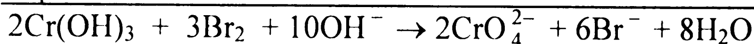
e) $Cr(OH)_3 + Br_2 + OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + Br^- + H_2O$



$2x \mid Cr(OH)_3 + 5OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e$

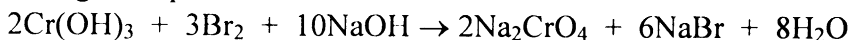


$3x \mid Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^-$

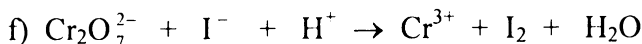


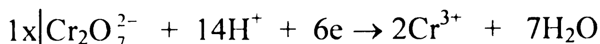
$2Cr(OH)_3 + 3Br_2 + 10OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 6Br^- + 8H_2O$

⇒ Phương trình phân tử:

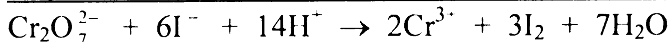


$2Cr(OH)_3 + 3Br_2 + 10NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 8H_2O$

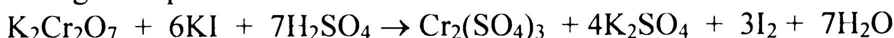

f) $Cr_2O_7^{2-} + I^- + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + I_2 + H_2O$

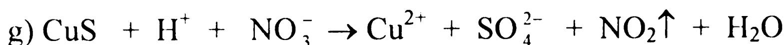

$1x \mid Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

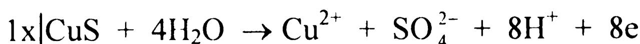

$3x \mid 2I^- \rightarrow I_2 + 2e$

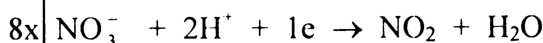

$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$

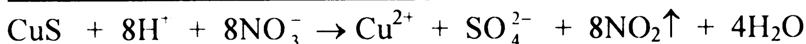
⇒ Phương trình phân tử:


$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 3I_2 + 7H_2O$


g) $CuS + H^+ + NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + NO_2\uparrow + H_2O$


$1x \mid CuS + 4H_2O \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e$

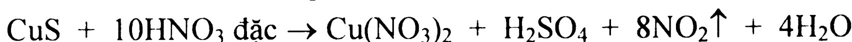

$8x \mid NO_3^- + 2H^+ + 1e \rightarrow NO_2 + H_2O$

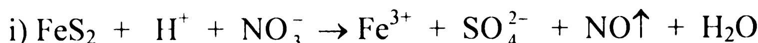

$CuS + 8H^+ + 8NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$

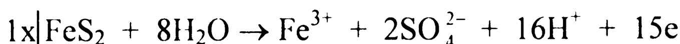
⇒ Phương trình phân tử:

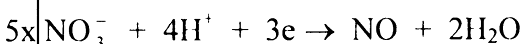

$CuS + 8HNO_3$ đặc $\rightarrow CuSO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$

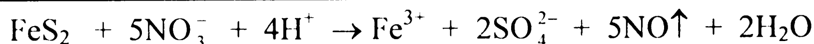
Nếu axit dư thì có thể có phương trình phân tử:


$CuS + 10HNO_3$ đặc $\rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$

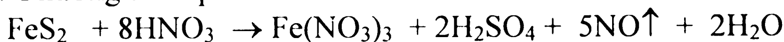

i) $FeS_2 + H^+ + NO_3^- \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + NO\uparrow + H_2O$

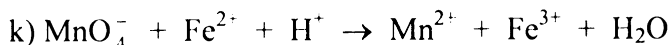

$1x \mid FeS_2 + 8H_2O \rightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ + 15e$

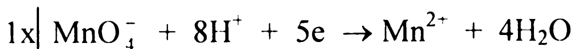

$5x \mid NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$

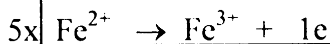

$FeS_2 + 5NO_3^- + 4H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 5NO\uparrow + 2H_2O$

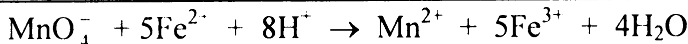
⇒ Phương trình phân tử:


$FeS_2 + 8HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + 2H_2SO_4 + 5NO\uparrow + 2H_2O$

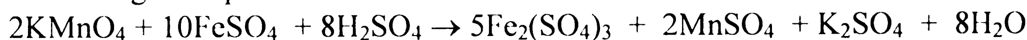

k) $MnO_4^- + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+} + H_2O$


$1x \mid MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

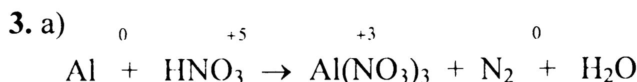

$5x \mid Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e$

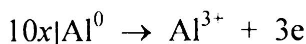

$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$

⇒ Phương trình phân tử:


$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$

3. a)

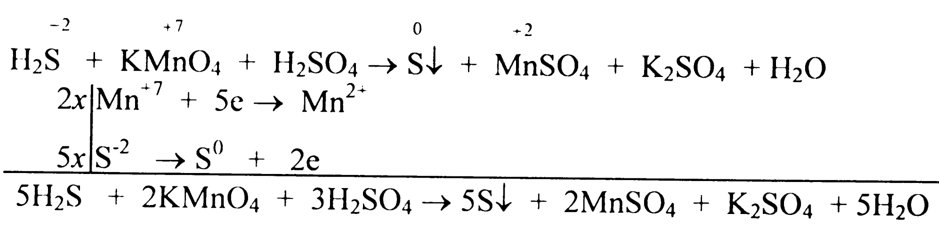

$\overset{0}{Al} + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow \overset{+3}{Al}(NO_3)_3 + \overset{0}{N_2} + H_2O$


$10x \mid Al^0 \rightarrow Al^{3+} + 3e$


$3x \mid 2N^{+5} + 10e \rightarrow N_2^0$


$10Al + 36HNO_3 \rightarrow 10Al(NO_3)_3 + 3N_2 + 18H_2O$

b)

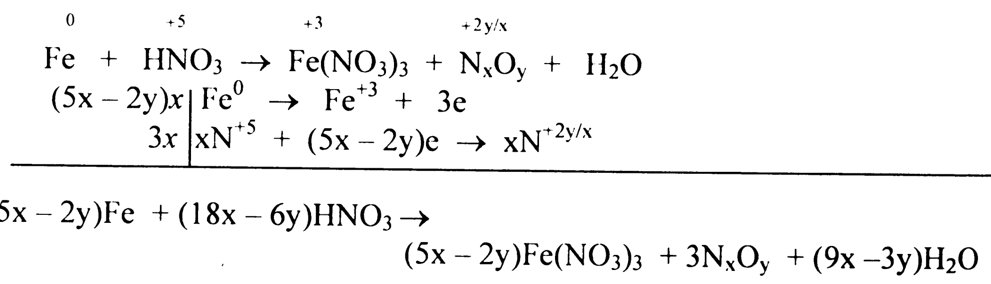


$$\overset{-2}{H_2S} + K\overset{+7}{Mn}O_4 + H_2SO_4 \rightarrow \overset{0}{S}\downarrow + \overset{+2}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$\begin{array}{r|l} 2x & Mn^{+7} + 5e \rightarrow Mn^{2+} \\ 5x & S^{-2} \rightarrow S^0 + 2e \end{array}$$

$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5S\downarrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5H_2O$$

c)



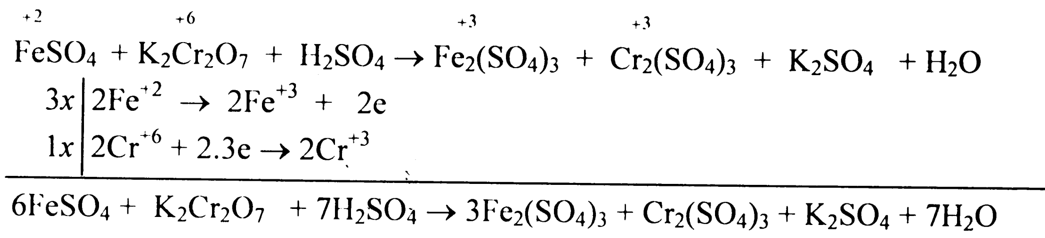
$$\overset{0}{Fe} + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow \overset{+3}{Fe}(NO_3)_3 + \overset{+2y/x}{N_x}O_y + H_2O$$

$$\begin{array}{r|l} (5x-2y)x & Fe^0 \rightarrow Fe^{+3} + 3e \\ 3x & xN^{+5} + (5x-2y)e \rightarrow xN^{+2y/x} \end{array}$$

$$(5x-2y)Fe + (18x-6y)HNO_3 \rightarrow$$

$$(5x-2y)Fe(NO_3)_3 + 3N_xO_y + (9x-3y)H_2O$$

d)



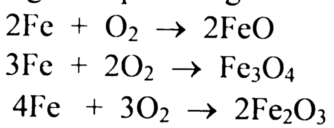
$$\overset{+2}{Fe}SO_4 + K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7 + H_2SO_4 \rightarrow \overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + \overset{+3}{Cr_2}(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$\begin{array}{r|l} 3x & 2Fe^{+2} \rightarrow 2Fe^{+3} + 2e \\ 1x & 2Cr^{+6} + 2.3e \rightarrow 2Cr^{+3} \end{array}$$

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

4.

a) Các phương trình phản ứng

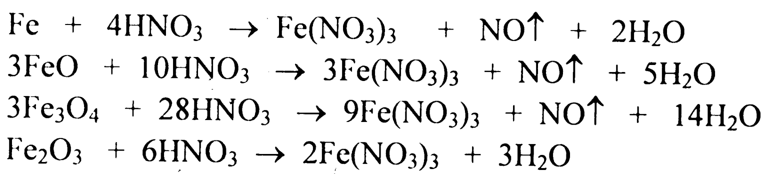


$$2Fe + O_2 \rightarrow 2FeO$$

$$3Fe + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_4$$

$$4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$$

• A + HNO_3:



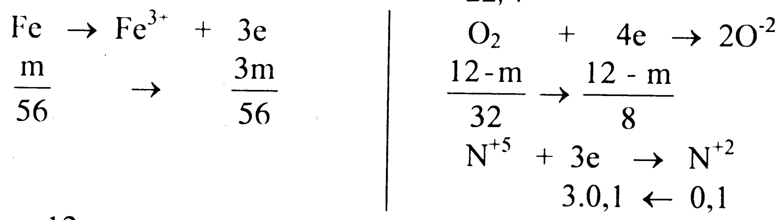
$$Fe + 4HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

$$3FeO + 10HNO_3 \rightarrow 3Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 5H_2O$$

$$3Fe_3O_4 + 28HNO_3 \rightarrow 9Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 14H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O$$

b) $m_{O_2} = 12 - m \Rightarrow n_{O_2} = \dfrac{12-m}{32}$; $n_{NO} = \dfrac{2,24}{22,4} = 0,1$ mol



$$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e \qquad\qquad O_2 + 4e \rightarrow 2O^{-2}$$

$$\frac{m}{56} \rightarrow \frac{3m}{56} \qquad\qquad \frac{12-m}{32} \rightarrow \frac{12-m}{8}$$

$$N^{+5} + 3e \rightarrow N^{+2}$$

$$3.0,1 \leftarrow 0,1$$

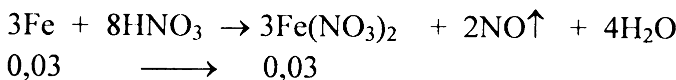
$$\Rightarrow \frac{3m}{56} = \frac{12-m}{8} + 3.0,1 \Rightarrow m = 10,08 \text{ gam}$$

c) $m_{Fe} = \frac{7.6}{15} = 2,8$ gam; $m_{Cu} = 6 - 2,8 = 3,2$ gam $< m_Y = 4,32$ gam

$\Rightarrow$ Y gồm Cu (chưa phản ứng) và Fe còn và dung dịch muối sắt là $Fe(NO_3)_2$

$\Rightarrow m_{Fe}$ phản ứng $= 2,8 - (4,32 - 3,2) = 1,68$ gam

$\Rightarrow n_{Fe}$ phản ứng $= \frac{1,68}{56} = 0,03$ mol



$$3Fe + 8HNO_3 \rightarrow 3Fe(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

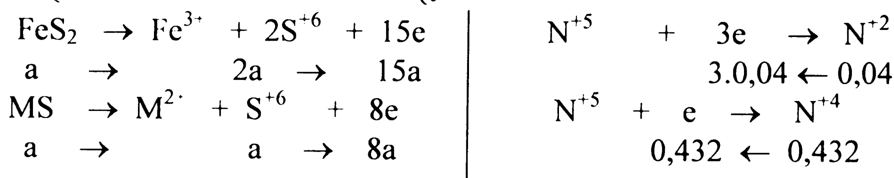
$$0,03 \longrightarrow 0,03$$

$\Rightarrow m_{muối} = 0,03.180 = 5,4$ gam

5.

a) Đặt $n_{NO} = x$ mol; $n_{NO_2} = y$ mol

Ta có hệ: $\begin{cases} x + y = 0,472 \\ 46x + 30y = 21,072 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,432\,mol \\ y = 0,04\,mol \end{cases}$



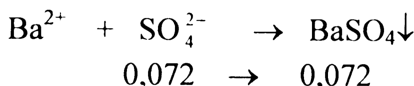
$$FeS_2 \rightarrow Fe^{3+} + 2S^{+6} + 15e$$
$$a \rightarrow 2a \rightarrow 15a$$
$$MS \rightarrow M^{2+} + S^{+6} + 8e$$
$$a \rightarrow a \rightarrow 8a$$

$$N^{+5} + 3e \rightarrow N^{+2}$$
$$3.0,04 \leftarrow 0,04$$
$$N^{+5} + e \rightarrow N^{+4}$$
$$0,432 \leftarrow 0,432$$

$\Rightarrow 15a + 8a = 3.0,04 + 0,432 \Rightarrow a = 0,024$ mol

$\Rightarrow 120.0,024 + (M + 32).0,024 = 5,208 \Rightarrow M = 65$ (Zn)

b) $n_{SO_4^{2-}} = 3a = 0,072$ mol



$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$
$$0,072 \rightarrow 0,072$$

$\Rightarrow m_{\downarrow} = 0,072.233 = 16,776$ gam

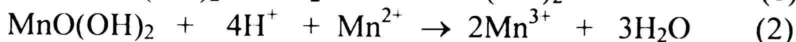
6. a) Các phương trình phản ứng:



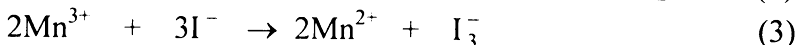
$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow$$



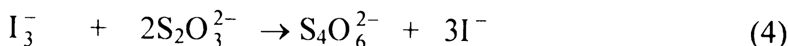
$$2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2MnO(OH)_2\downarrow \quad (1)$$



$$MnO(OH)_2 + 4H^+ + Mn^{2+} \rightarrow 2Mn^{3+} + 3H_2O \quad (2)$$



$$2Mn^{3+} + 3I^- \rightarrow 2Mn^{2+} + I_3^- \quad (3)$$



$$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3I^- \quad (4)$$

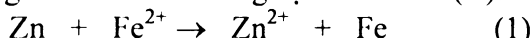
b)

$$(1)(2)(3)(4) \Rightarrow n_{O_2} = \frac{1}{2}n_{MnO(OH)_2} = \frac{1}{2}n_{Mn^{3+}} = \frac{1}{4}n_{S_2O_3^{2-}}$$

$$= \frac{10,50.9,800.10^{-3}}{4} = 0,0257\,mmol$$

Hàm lượng (mg /l) của oxi tan trong nước: $\frac{0,0257.32}{0,1} = 8,232\,mg/l$

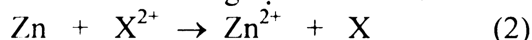
7. a) Khi nhúng tấm kẽm vào dung dịch muối Fe (II):



$$Zn + Fe^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Fe \qquad (1)$$

Vì M_{Fe} = 56 gam/mol < M_{Zn} = 65 gam/mol nên khối lượng tấm kẽm giảm đi.

Khi nhúng tấm kẽm vào dung dịch muối thứ hai X^{2+}



$$Zn + X^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + X \qquad (2)$$

Vì: $M_{Zn} < M_X$ nên khối lượng tấm kẽm tăng lên.

b) Gọi x là số mol Zn đã phản ứng, theo (1) ta có:

$$(10 - 65x) + 56x = 9,55 \Rightarrow x = 0,05 \text{ mol}$$

Vì lượng Zn tham gia phản ứng ở 2 trường hợp là như nhau, theo (2) ta có:

$$(10 - 65.0,05) + M_X.0,05 = 17,1 \Rightarrow M_X = 207.$$

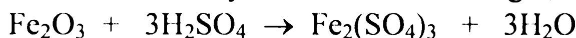
Vậy X^{2+} là Pb^{2+}, X là Pb



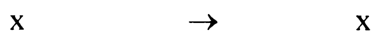
$$Zn + Pb^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Pb$$

8.

a) Gọi x là số mol Fe_2O_3 và y là số mol Fe có trong 7,180 g sắt cục.



$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$



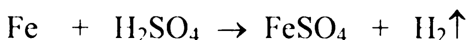
$$x \rightarrow x$$



$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe \rightarrow 3FeSO_4$$



$$x \rightarrow x \rightarrow 3x$$



$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$$



$$(y - x) \rightarrow (y - x)$$

$$\Rightarrow \Sigma n_{FeSO_4} = 3x + y - x = (2x + y) \text{ mol}$$

Số mol $FeSO_4$ có trong 25 ml dung dịch thu được là

$$\frac{25(2x+y)}{500} = \frac{2x+y}{20} \text{ mol}$$



$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$\frac{2x+y}{20} \rightarrow \frac{2x+y}{100}$$

$$\Rightarrow n_{KMnO_4} = \frac{2x+y}{100} = \frac{12,5.0,096}{1000} \Rightarrow 2x + y = 0,12 \quad (1)$$

Mặt khác: $160x + 56y = 7,2 \quad (2)$

Giải hệ (1)(2) ta được:

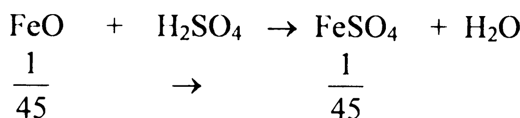
$$\begin{cases} x = 0,01 \text{ mol} \\ y = 0,10 \text{ mol} \end{cases}$$

Hàm lượng sắt tinh khiết là

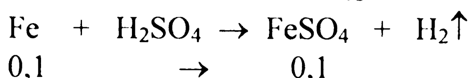
$$\frac{56.0,1.100\%}{7,20} = 77,77\%$$

b) Nếu tạp chất là FeO thì

$$n_{FeO} = \frac{7,2 - 5,6}{72} = \frac{1}{45} \text{ mol}$$



$$FeO + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2O$$
$$\frac{1}{45} \rightarrow \frac{1}{45}$$

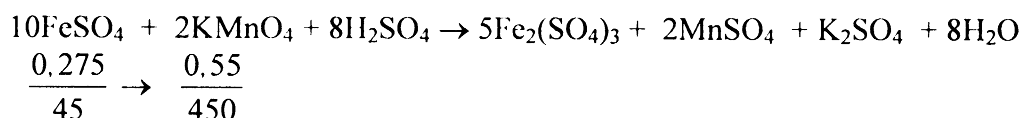


$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$$
$$0{,}1 \rightarrow 0{,}1$$

$$\Rightarrow \Sigma n_{FeSO_4} = 0{,}1 + \frac{1}{45} = \frac{5{,}5}{45} \text{ mol}$$

Số mol $FeSO_4$ có tronng 25 ml dung dịch thu được là

$$\frac{25.5{,}5}{500.45} = \frac{0{,}275}{45} \text{ mol}$$



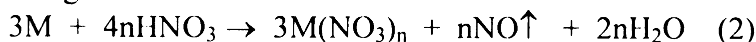
$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$
$$\frac{0{,}275}{45} \rightarrow \frac{0{,}55}{450}$$

$$\Rightarrow V_{\text{dung dịch } KMnO_4} = \frac{0{,}55}{450.0{,}096} = \frac{11}{864} \text{ lít}$$

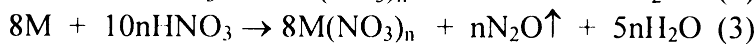
9. Gọi x, y, z lần lượt là số mol Mg, Zn và Al có trong 7,5 gam hỗn hợp A. Ta có:

$$24x + 65y + 27z = 7{,}5 \quad (1)$$

- Phương trình hoà tan:



$$3M + 4nHNO_3 \rightarrow 3M(NO_3)_n + nNO\uparrow + 2nH_2O \quad (2)$$



$$8M + 10nHNO_3 \rightarrow 8M(NO_3)_n + nN_2O\uparrow + 5nH_2O \quad (3)$$

Với Mg: n = 2, Zn: n = 2, Al: n = 3 (có thể viết từng phản ứng riêng biệt)

- Tính tổng số mol hỗn hợp khí D:

Nếu đưa toàn bộ bình khí (chứa hỗn hợp C và N_2) về 0^0C thì ở V = const, ta có:

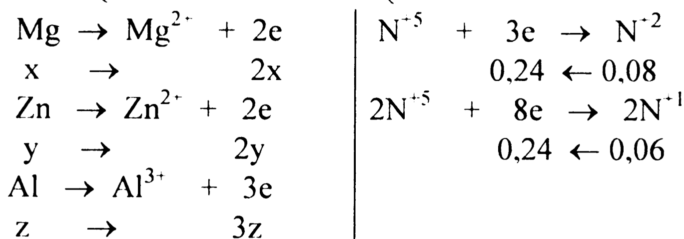
$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow P_1 = \frac{P_2.T_1}{T_2} = \frac{1{,}1(273+0)}{(273+27{,}3)} = 1 \text{ atm}$$

$$\Rightarrow P_D = P_1 - P_{N_2} = 1 - 0{,}23 = 0{,}77 \text{ atm}$$

$$\Rightarrow n_D = \frac{P_D V}{RT_1} = \frac{0{,}77.3{,}2}{0{,}082.273} = 0{,}11 \text{ mol}$$

Gọi a, b lần lượt là số mol NO và N_2O. Ta có hệ:

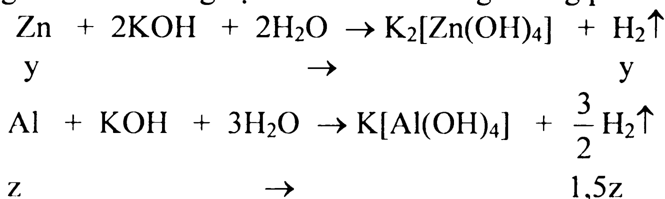
$$\begin{cases} a + b = 0{,}11 \\ 30a + 44b = 3{,}72 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0{,}08 \text{ mol} \\ b = 0{,}03 \text{ mol} \end{cases}$$



$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$	$N^{+5} + 3e \rightarrow N^{+2}$
$x \rightarrow 2x$	$0{,}24 \leftarrow 0{,}08$
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$	$2N^{+5} + 8e \rightarrow 2N^{+1}$
$y \rightarrow 2y$	$0{,}24 \leftarrow 0{,}06$
$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$	
$z \rightarrow 3z$	

$$\Rightarrow 2x + 2y + 3z = 0{,}48 \quad (4)$$

- Khi cho 7,5 gam A vào dung dịch KOH dư thì Mg không phản ứng.



$$Zn + 2KOH + 2H_2O \rightarrow K_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$$

$$y \rightarrow y$$

$$Al + KOH + 3H_2O \rightarrow K[Al(OH)_4] + \frac{3}{2}H_2\uparrow$$

$$z \rightarrow 1,5z$$

$\Rightarrow$ Độ giảm khối lượng dung dịch:

$$(65 - 2)y + (27 - 1,5)z = 5,82 \quad (5)$$

Giải hệ (1)(4)(5) ta được: $\begin{cases} x = 0,06\,mol \\ y = 0,06\,mol \\ z = 0,08\,mol \end{cases}$

Thành phần khối lượng của mỗi kim loại trong A:

$$\%Mg = \frac{24.0,06}{7,5}.100\% = 19,2\%$$

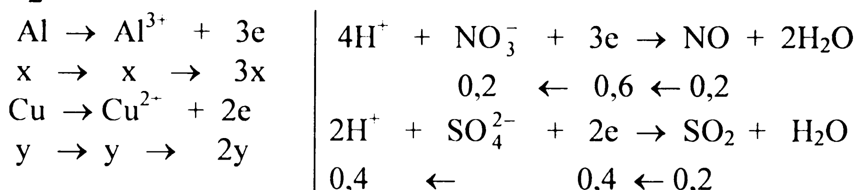
$$\%Zn = \frac{65.0,06}{7,5}.100\% = 52,0\%$$

$$\Rightarrow \%Al = 100\% - (19,2 + 52)\% = 28,8\%$$

10. $\overline{M} = 23,5.2 = 47\,gam/mol \Rightarrow M_{NO} = 30$ gam/mol $< 47 < M_D$

$\Rightarrow$ D là SO_2 (M = 64)

Vì $\frac{64+30}{2} = 47$ nên $n_{NO} = n_{SO_2} = 0,2$ mol



$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e \qquad 4H^+ + NO_3^- + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$$

$$x \rightarrow x \rightarrow 3x \qquad 0,2 \leftarrow 0,6 \leftarrow 0,2$$

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e \qquad 2H^+ + SO_4^{2-} + 2e \rightarrow SO_2 + H_2O$$

$$y \rightarrow y \rightarrow 2y \qquad 0,4 \leftarrow 0,4 \leftarrow 0,2$$

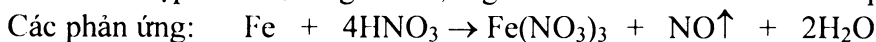
Ta có hệ: $\begin{cases} 3x + 2y = 1 \\ 27x + 64y = 18,2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,2\,mol \\ y = 0,2\,mol \end{cases}$

Khối lượng mỗi kim loại trong hỗn hợp ban đầu là

$m_{Al} = 27.0,2 = 5,4$ gam

$m_{Cu} = 64.0,2 = 12,8$ gam

Vì $n_{NO_3^-}$ phản ứng $= n_{NO} = 0,2$ mol $= n_{NO_3^-}$ ban đầu nên muối tạo thành chỉ là muối sunfat.



$$m_{muối} = m_{Al_2(SO_4)_3} + m_{CuSO_4} = 342.0,1 + 160.0,2 = 66,2\,gam$$

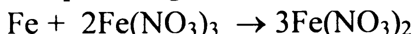
11. Phần hỗn hợp tan = 0,25a gam < 0,3a gam nên Fe còn dư và Cu chưa phản ứng

Các phản ứng: $Fe + 4HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$



$$Fe + 6HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$$

Do Fe dư nên còn các phản ứng:



$Fe + 2Fe(NO_3)_3 \rightarrow 3Fe(NO_3)_2$

Tức là trong dung dịch B chỉ có $Fe(NO_3)_2$

Và lượng muối = lượng Fe + lượng NO_3^-

Mà số mol NO_3^- còn lại trong B = tổng số mol NO_3^- – số mol khí

= 0,69 – 0,2725 = 0,4175 mol

Vậy lượng muối khan = $\frac{0,4175}{2}.180 = 37,575$ gam

12.

• 14,0 gam + HNO_3: Khí màu nâu là NO_2 (M = 46).

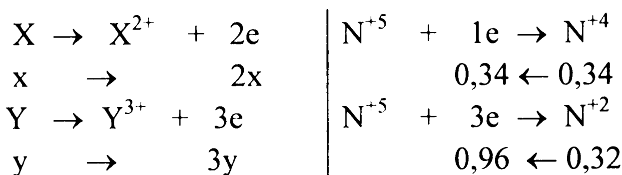
$\overline{M}_{khí} = 4.9,56 = 38,24$ gam/mol < 46 ⇒ Khí còn lại phải là NO (M = 30)

Gọi a, b lần lượt là số mol NO và NO_2. Ta có hệ:

$$\begin{cases} 30a + 46b = 0,66.38,24 \\ a + b = \dfrac{PV}{RT} = \dfrac{14,784.1,1}{0,082(273+27,3)} = 0,66 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0,32\,mol \\ b = 0,34\,mol \end{cases}$$

Gọi x, y lần lượt là số mol của X, Y có trong 14 gam hỗn hợp. Ta có:

$xM_X + yM_Y = 14$ (1)



$X \rightarrow X^{2+} + 2e$	$N^{+5} + 1e \rightarrow N^{+4}$
$x \rightarrow 2x$	$0,34 \leftarrow 0,34$
$Y \rightarrow Y^{3+} + 3e$	$N^{+5} + 3e \rightarrow N^{+2}$
$y \rightarrow 3y$	$0,96 \leftarrow 0,32$

$\Rightarrow 2x + 3y = 0,34 + 0,96 = 1,3$ (2)

• 14,0 gam + HCl dư:



$X + 2HCl \rightarrow XCl_2 + H_2\uparrow$ (3)



Hoặc: $2Y + 6HCl \rightarrow 2YCl_3 + 3H_2\uparrow$ (4)

Biện luận:

* Nếu kim loại Y không tan trong axit HCl

(3) ⇒ $x = n_{H_2} = 0,6$ mol; $m_X = 14 - 3,2 = 10,8$ gam

$\Rightarrow M_X = \frac{10,8}{0,6} = 18\,gam/mol$ (loại !)

* Vậy kim loại X không tan trong axit HCl

(4) ⇒ $y = \frac{2}{3}n_{H_2} = 0,4$ mol; $m_Y = 14 - 3,2 = 10,8$ gam

$\Rightarrow M_Y = \frac{10,8}{0,4} = 27\,gam/mol \Rightarrow$ Y là Al

(2) ⇒ x = 0,05 mol ⇒ $M_X = \frac{3,2}{0,05} = 64\,gam/mol \Rightarrow$ X là Cu

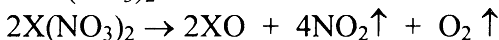
Phần trăm khối lượng mỗi kim loại trong hỗn hợp ban đầu là

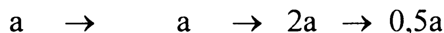
$$\%Al = \frac{27.0,4.100\%}{14} = 77,14\%$$

$$\%Cu = 100\% - 77,14\% = 22,86\%$$

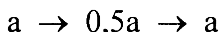
13. a) $n_{HNO_3} = 0,38.0,667 = 0,25346$ mol; $n_{H_2SO_4} = 0,3.0,2 = 0,06$ mol

Đặt số mol $X(NO_3)_2$ và X ban đầu là a và b.


$$2X(NO_3)_2 \rightarrow 2XO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$


$$a \rightarrow a \rightarrow 2a \rightarrow 0,5a$$

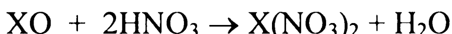

$$2X + O_2 \rightarrow 2XO$$

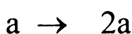

$$a \rightarrow 0,5a \rightarrow a$$

(do phản ứng với HNO_3 có khí NO nên X còn dư = (b – a) mol)

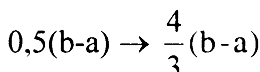
Sản phẩm thu được chứa 2a mol XO và X (b – a) mol

• Phần 1 + HNO_3:


$$XO + 2HNO_3 \rightarrow X(NO_3)_2 + H_2O$$


$$a \rightarrow 2a$$

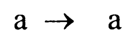

$$3X + 8HNO_3 \rightarrow 3X(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

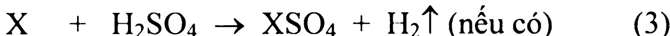

$$0,5(b-a) \rightarrow \frac{4}{3}(b-a)$$

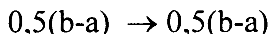
$$\Rightarrow n_{HNO_3} = 2a + \frac{4}{3}(b-a) = 0,25346 \Rightarrow a + 2b = 0,38 \quad (1)$$

• Phần 2 + H_2SO_4 loãng:


$$XO + H_2SO_4 \rightarrow XSO_4 + H_2O \qquad (2)$$


$$a \rightarrow a$$


$$X + H_2SO_4 \rightarrow XSO_4 + H_2\uparrow \text{ (nếu có)} \qquad (3)$$


$$0,5(b-a) \rightarrow 0,5(b-a)$$

Biện luận:

* Nếu X đứng trước hiđro trong dãy điện hóa thì

(2)(3) $\Rightarrow$ a + 0,5(b - a) = 0,06 hay a + b = 0,12 (4).

Giải hệ (1)(4) $\Rightarrow$ a = – 0,14 mol < 0 (loại)

* Vậy X đứng sau hiđro trong dãy điện hóa và không tác dụng với H_2SO_4 loãng.

(2) $\Rightarrow n_{H_2SO_4}$ = a = 0,06 mol. Kết hợp (1) $\Rightarrow$ b = 0,16 mol

$\Rightarrow$ 0,06(M + 124) + 0,16M = 21,52 $\Rightarrow$ M = 64 (Cu)

Phần trăm khối lượng mỗi chất trong A là

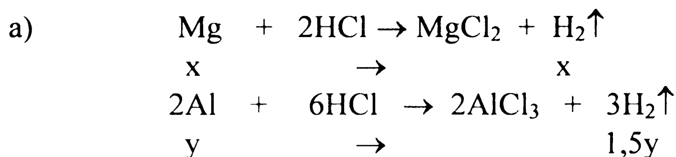
$$\%Cu = \frac{0,16.64.100\%}{21,52} = 47,58\%$$

$$\%Cu(NO_3)_2 = 100\% - 47,58\% = 52,42\%$$

b) $n_{NO_2} = 2a = 0,12 mol$

$$\Rightarrow P = \frac{nRT}{V} = \frac{0,12.0,082.(273 + 54,6)}{3} = 1,074 atm$$

14.



a) $Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2\uparrow$

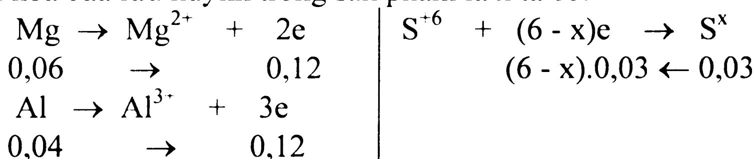
$x \rightarrow x$

$2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow$

$y \rightarrow 1{,}5y$

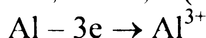
Ta có hệ: $\begin{cases} 24x + 27y = 2{,}52 \\ x + 1{,}5y = 0{,}12 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0{,}06\,mol \\ y = 0{,}04\,mol \end{cases}$

Đặt số oxi hóa của lưu huỳnh trong sản phẩm là x ta có:

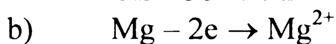


$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$	$S^{+6} + (6 - x)e \rightarrow S^{x}$
$0{,}06 \rightarrow 0{,}12$	$(6 - x).0{,}03 \leftarrow 0{,}03$
$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$	
$0{,}04 \rightarrow 0{,}12$	

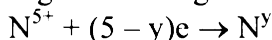
$\Rightarrow 0{,}12 + 0{,}12 = 0{,}03(6 - x) \Rightarrow x = -2\ (H_2S)$



$Al - 3e \rightarrow Al^{3+}$



b) $Mg - 2e \rightarrow Mg^{2+}$



$N^{5+} + (5 - y)e \rightarrow N^{y}$

Tương tự: $(5 - y).0{,}03 = 0{,}24 \Rightarrow x = -3\ (NH_3)$

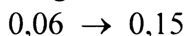


$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$

$\Rightarrow$ Sản phẩm là NH_4NO_3



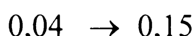
$4Mg + 10HNO_3 \rightarrow 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$



$0{,}06 \rightarrow 0{,}15$



$8Al + 30HNO_3 \rightarrow 8Al(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$

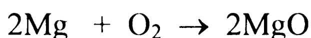


$0{,}04 \rightarrow 0{,}15$

$\Rightarrow \Sigma n_{HNO_3} = 0{,}15 + 0{,}15 = 0{,}3$ mol

$$\Rightarrow V_{dung\,dịch\,HNO_3} = \frac{0{,}3.63.100}{10{,}5.1{,}2} = 150\,ml$$

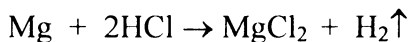
15. a)



$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$

Chất rắn thu được gồm: Mg và MgO

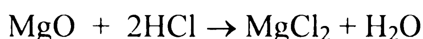
• Phần 1 + HCl: $n_{H_2} = \frac{3{,}136}{22{,}4} = 0{,}14\,mol$



$Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2\uparrow$



$0{,}14 \leftarrow 0{,}14 \leftarrow 0{,}14$



$MgO + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O$

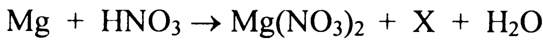


$x \rightarrow x$

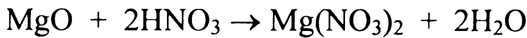
$\Rightarrow m_{chất\ rắn\ A} = 95(0{,}14 + x) = 14{,}25 \Rightarrow x = 0{,}01$ mol

% Mg bị oxi hóa $= \frac{0{,}01}{0{,}15}.100\% = 6{,}67\%$

b) • Phần 2 + HNO_3: $n_X = \dfrac{0,448}{22,4} = 0,02\,mol$



$Mg + HNO_3 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + X + H_2O$



$MgO + 2HNO_3 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + 2H_2O$

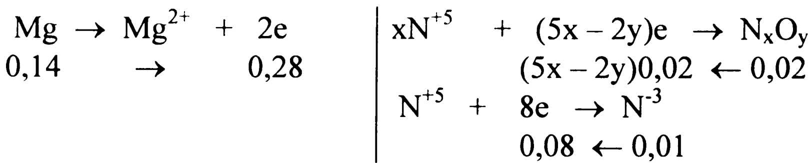
Theo định luật bảo toàn nguyên tố:

$n_{Mg(NO_3)_2} = n_{Mg} = 0,15\,mol \Rightarrow m_{Mg(NO_3)_2} = 148.0,15 = 22,2\,gam < 23\,gam$

$\Rightarrow$ Có muối NH_4NO_3 tạo thành

$\Rightarrow$ Chất rắn B là $Mg(NO_3)_2$ và NH_4NO_3

$\Rightarrow n_{NH_4NO_3} = \dfrac{23 - 22,2}{80} = 0,01\,mol$



$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$	$xN^{+5} + (5x - 2y)e \rightarrow N_xO_y$
$0,14 \rightarrow 0,28$	$(5x - 2y)0,02 \leftarrow 0,02$
	$N^{+5} + 8e \rightarrow N^{-3}$
	$0,08 \leftarrow 0,01$

$\Rightarrow 0,28 = (5x - 2y)0,02 + 0,08 \Rightarrow 5x - 2y = 10 \Rightarrow x = 2$ và $y = 0$

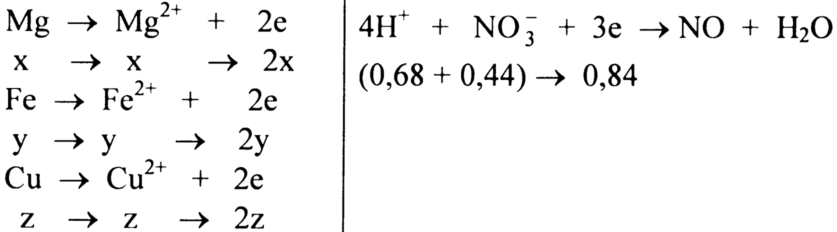
$\Rightarrow$ X là N_2

16.

Gọi x, y, z là số mol Mg, Fe, Cu trong hỗn hợp, ta có :

$24x + 56y + 64z = 23,52 \Rightarrow 3x + 7y + 8z = 2,94 \quad (1)$

Khí duy nhất hơi nặng hơn không khí là NO

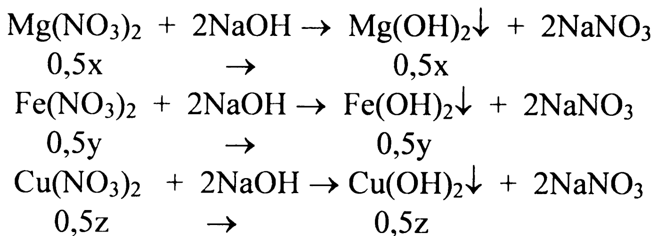


$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$	$4H^+ + NO_3^- + 3e \rightarrow NO + H_2O$
$x \rightarrow x \rightarrow 2x$	$(0,68 + 0,44) \rightarrow 0,84$
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	
$y \rightarrow y \rightarrow 2y$	
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$	
$z \rightarrow z \rightarrow 2z$	

$\Rightarrow 2(x + y + z) = 0,84 \Rightarrow x + y + z = 0,42 \quad (2)$

Dung dịch A chứa: $Mg(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_2$ và $Cu(NO_3)_2$.

• $\dfrac{1}{2}$A + dung dịch NaOH dư:



$Mg(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$

$0,5x \rightarrow 0,5x$

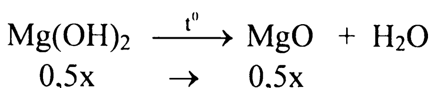
$Fe(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$

$0,5y \rightarrow 0,5y$

$Cu(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$

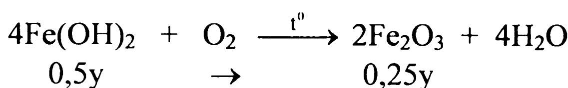
$0,5z \rightarrow 0,5z$

Nung kết tủa:

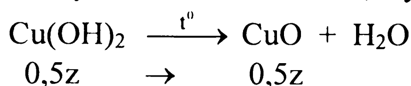


$Mg(OH)_2 \xrightarrow{t^0} MgO + H_2O$

$0,5x \rightarrow 0,5x$



$$4Fe(OH)_2 + O_2 \xrightarrow{t^0} 2Fe_2O_3 + 4H_2O$$
$$0{,}5y \rightarrow 0{,}25y$$



$$Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^0} CuO + H_2O$$
$$0{,}5z \rightarrow 0{,}5z$$

$\Rightarrow m_B = 40.0{,}5x + 160.0{,}25y + 80.0{,}5z = 15{,}6$

$\Rightarrow x + 2y + 2z = 0{,}78$ (3)

Giải hệ (1)(2) và (3) ta được: $\begin{cases} x = 0{,}06\,mol \\ y = 0{,}12\,mol \\ z = 0{,}24\,mol \end{cases}$

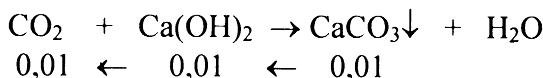
Phần trăm khối lượng của mỗi kim loại trong hỗn hợp ban đầu là

$$\%Mg = \frac{24.0{,}06.100\%}{23{,}52} = 6{,}12\%$$

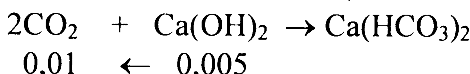
$$\%Fe = \frac{56.0{,}12.100\%}{23{,}52} = 28{,}57\%$$

$$\%Cu = 100\% - (6{,}12 + 28{,}57)\% = 65{,}31\%$$

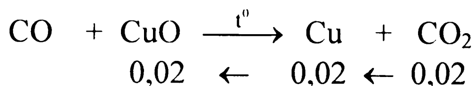
17. a) $n_{Ca(OH)_2} = 0{,}015\,mol$; $n_{CaCO_3} = \frac{1}{100} = 0{,}01\,mol$



$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$
$$0{,}01 \leftarrow 0{,}01 \leftarrow 0{,}01$$



$$2CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$
$$0{,}01 \leftarrow 0{,}005$$

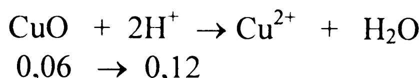


$$CO + CuO \xrightarrow{t^0} Cu + CO_2$$
$$0{,}02 \leftarrow 0{,}02 \leftarrow 0{,}02$$

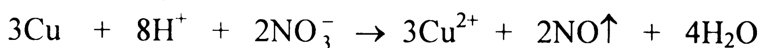
$\Rightarrow n_{CuO}$ còn $= \frac{6{,}4}{80} - 0{,}02 = 0{,}06\,mol$

Chất rắn thu được gồm Cu và CuO

n_{HNO_3} ban đầu $= 0{,}32.0{,}5 = 0{,}16$ mol $\Rightarrow n_{H^+} = n_{NO_3^-} = 0{,}16\,mol$



$$CuO + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O$$
$$0{,}06 \rightarrow 0{,}12$$

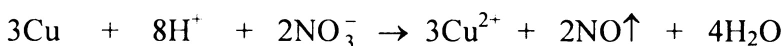


$$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$
$$0{,}015 \leftarrow 0{,}04 \rightarrow 0{,}01 \rightarrow 0{,}015 \rightarrow 0{,}01$$

$\Rightarrow V_1 = 0{,}01.22{,}4 = 0{,}224$ lít; $n_{NO_3^-}$ còn $= 0{,}16 - 0{,}01 = 0{,}15$ mol;

n_{Cu} còn $= 0{,}02 - 0{,}015 = 0{,}005$ mol

Khi thêm tiếp $\frac{3{,}04}{3}$ mol HCl vào, trong môi trường axit thì NO_3^- lại tiếp tục oxi hoá Cu.



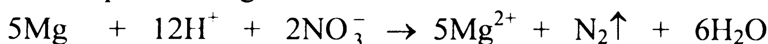
$$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$0,005 \rightarrow \frac{0,04}{3} \rightarrow \frac{0,01}{3} \rightarrow 0,005 \rightarrow \frac{0,01}{3}$$

$\Rightarrow V_2 = \frac{0,01.22,4}{3} = \frac{0,224}{3}$ lít; $n_{NO_3^-}$ còn = $0,15 - \frac{0,01}{3} = \frac{0,44}{3}$ mol;

n_{H^+} còn = $\frac{3,04}{3} - \frac{0,04}{3} = 1$ mol

Khi thêm tiếp 1 mol Mg vào thì:

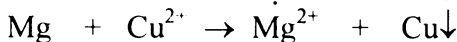


$$5Mg + 12H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 5Mg^{2+} + N_2\uparrow + 6H_2O$$

$$\frac{1,1}{3} \leftarrow 0,88 \leftarrow \frac{0,44}{3} \rightarrow \qquad \frac{0,22}{3}$$

$\Rightarrow n_{Mg}$ còn = $1 - \frac{1,1}{3} = \frac{1,9}{3}$ mol; n_{H^+} còn = $1 - 0,88 = 0,12$ mol

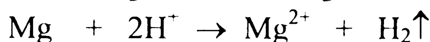
Do Cu^{2+} có tính oxi hoá mạnh hơn H^+ nên Cu^{2+} bị khử trước



$$Mg + Cu^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Cu\downarrow$$

$$0,08 \leftarrow 0,08 \rightarrow 0,08$$

$\Rightarrow n_{Mg}$ còn = $\frac{1,9}{3} - 0,08 = \frac{1,66}{3}$ mol



$$Mg + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2\uparrow$$

$$0,06 \leftarrow 0,12 \rightarrow 0,06$$

$\Rightarrow V_3 = (\frac{0,22}{3} + 0,06).22,4 = \frac{8,96}{3}$ lít

b) Chất rắn X chứa: 0,08 mol Cu (ứng với 5,12 gam) và $\frac{1,66}{3} - 0,06 = \frac{1,48}{3}$ mol Mg (ứng với 11,84 gam)

$\Rightarrow m_X = 5,12 + 11,84 = 16,96$ gam

Phần trăm khối lượng của các chất trong X:

$$\%Cu = \frac{5,12.100\%}{16,96} = 30,18\%$$

$$\%Mg = 100\% - 30,18\% = 69,82\%$$

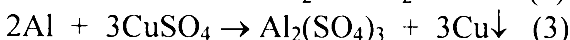
18. Phương trình hoá học của các phản ứng đã xảy ra:



$2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow$ (1)



$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$ (2)



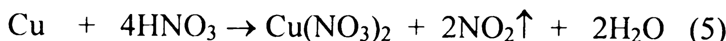
$2Al + 3CuSO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3Cu\downarrow$ (3)

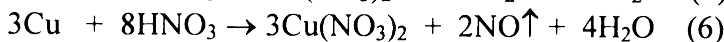


$Fe + CuSO_4 \rightarrow FeSO_4 + Cu\downarrow$ (4)

Chất rắn thu được là Cu

$\overline{M}_{khí} = 32.1,271 = 40,672$ gam/mol $\Rightarrow$ Hỗn hợp khí là NO và NO_2 (chú ý là trong các sản phẩm chứa N tạo ra khi tác dụng với HNO_3 ngoài muối, Cu chỉ tạo NO và NO_2)


$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O \quad (5)$$


$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O \quad (6)$$

Gọi a, b lần lượt là số mol NO và NO_2. Ta có hệ:

$$\begin{cases} a + b = 1,2 \\ 30a + 46b = 40,672.1,2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0,4\,mol \\ b = 0,8\,mol \end{cases}$$

$$(5)(6) \Rightarrow n_{Cu} = \frac{1}{2}n_{NO_2} + \frac{3}{2}n_{NO} = 1\ mol$$

Gọi x, y, z lần lượt là số mol Al, Fe và Cu có trong 17,4 gam hỗn hợp. Ta có:

$$27x + 56y + 64z = 17,4 \quad (7)$$

$$(1)(2) \Rightarrow n_{H_2} = 1,5x + y = 0,4 \quad (8)$$

$$(3)(4) \Rightarrow n_{Cu}\ \text{sinh ra} = 1,5n_{Al} + n_{Fe} = 2(1,5x + y)\ mol$$

$$\Rightarrow \Sigma n_{Cu} = 2(1,5x + y) + 2z = 1 \quad (9)$$

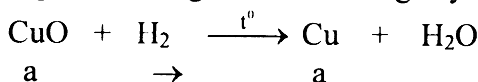
Giải hệ (7)(8)(9) ta được: $\begin{cases} x = 0,2\,mol \\ y = 0,1\,mol \\ z = 0,1\,mol \end{cases}$

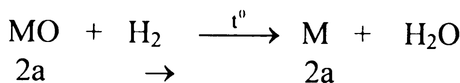
Khối lượng của mỗi kim loại trong 17,4 gam hỗn hợp ban đầu là

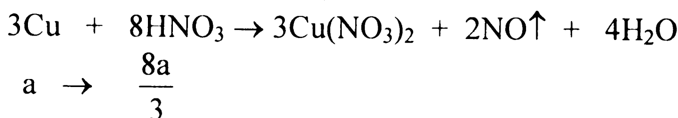
$m_{Al} = 5,4$ gam; $m_{Fe} = 5,6$ gam và $m_{Cu} = 6,4$ gam

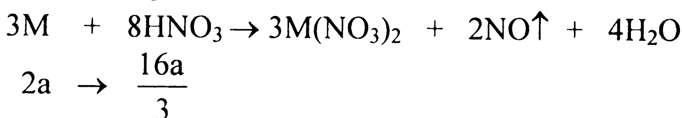
19. Gọi oxit kim loại phải tìm là MO và a là số mol CuO $\Rightarrow n_{MO} = 2a$ mol. Vì hiđro chỉ khử được những oxit kim loại đứng sau nhôm trong dãy điện hóa nên có 2 khả năng xảy ra:

- *Trường hợp 1:* M đứng sau nhôm trong dãy điện hóa


$$CuO + H_2 \xrightarrow{t^0} Cu + H_2O$$
$$a \rightarrow a$$


$$MO + H_2 \xrightarrow{t^0} M + H_2O$$
$$2a \rightarrow 2a$$


$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$
$$a \rightarrow \frac{8a}{3}$$

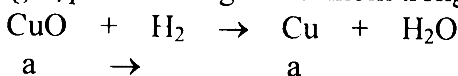

$$3M + 8HNO_3 \rightarrow 3M(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$
$$2a \rightarrow \frac{16a}{3}$$

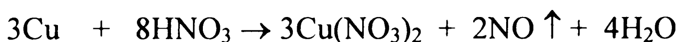
$$\Rightarrow n_{HNO_3} = \frac{8a}{3} + \frac{16a}{3} = 0,06.2,5 \Rightarrow a = 0,01875\ mol$$

$$\Rightarrow 80.0,01875 + (M + 16).2.0,01875 = 3,6 \Rightarrow M = 40\ (Ca)$$

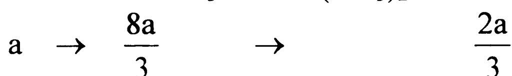
Trường hợp này loại vì Ca đứng trước Al trong dãy thế điện hóa.

- *Trường hợp 2:* M đứng trước nhôm trong dãy điện hóa

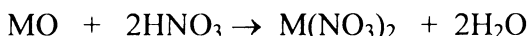

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$$
$$a \rightarrow a$$



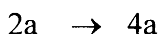
$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$



$a \rightarrow \frac{8a}{3} \rightarrow \frac{2a}{3}$



$MO + 2HNO_3 \rightarrow M(NO_3)_2 + 2H_2O$



$2a \rightarrow 4a$

$\Rightarrow n_{HNO_3} = \frac{8a}{3} + 4a = 0,06.2,5 \Rightarrow a = 0,0225$ mol

$\Rightarrow 80.0,0225 + (M + 16).2.0,0225 = 3,6 \Rightarrow M = 24$ (Mg)

$\Rightarrow n_{NO} = \frac{2a}{3} = 0,015$ mol $\Rightarrow V = 0,336$ lít

CHUYÊN ĐỀ 5. NHIỆT HÓA HỌC VÀ NHIỆT ĐỘNG HỌC

A. LÍ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. NHIỆT HÓA HỌC

1. Nhiệt phản ứng (kí hiệu ΔH, đọc là entanpi)

Trong phản ứng hóa học, vì tổng năng lượng của các chất tham gia và các chất tạo thành không bằng nhau, nghĩa là có sự biến đổi năng lượng. Sự biến đổi năng lượng (tỏa ra hoặc hấp thụ) được thể hiện dưới dạng nhiệt năng, quang năng hoặc điện năng; trong đó nhiệt năng đóng vai trò quan trọng nhất.

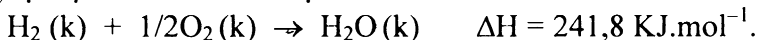
Nhiệt phản ứng là nhiệt lượng tỏa ra hay hấp thụ trong một phản ứng hoá học. Phản ứng tỏa nhiệt $\Delta H < 0$, phản ứng thu nhiệt $\Delta H > 0$. Theo định luật bảo toàn năng lượng, nếu tổng năng lượng của các chất tham gia phản ứng lớn hơn tổng năng lượng của các chất tạo thành (sản phẩm) thì phản ứng tỏa nhiệt và ngược lại.

Ví dụ:



$H_2(k) + 1/2\ O_2(k) \rightarrow H_2O(k) \quad \Delta H = -241,8\ kJ.mol^{-1}$ (tỏa nhiệt)

Chiều ngược lại là chiều thu nhiệt.



$H_2(k) + 1/2O_2(k) \rightarrow H_2O(k) \quad \Delta H = 241,8\ KJ.mol^{-1}$.

2. Năng lượng liên kết

Năng lượng liên kết là năng lượng cần thiết để phá vỡ một liên kết hóa học giữa hai nguyên tử thành các nguyên tử riêng lẻ ở trong pha khí. Năng lượng tạo thành liên kết có trị số bằng năng lượng phá vỡ liên kết nhưng trái dấu.

Đối với phân tử có nhiều liên kết giống nhau (ví dụ như CH_4 có 4 liên kết C-H) thì năng lượng liên kết được lấy giá trị trung bình.

Như chúng ta đã biết, bản chất của phản ứng hóa học là sự phá vỡ các liên kết cũ của các chất tham gia phản ứng và sự tạo thành các liên kết mới của sản phẩm phản ứng. Như vậy, phản ứng sẽ giải phóng năng lượng (tỏa nhiệt) nếu tổng năng lượng tạo thành các liên kết mới lớn hơn tổng năng lượng phá vỡ các liên kết cũ.

Do đó ΔH của phản ứng:



$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

được tính theo công thức:

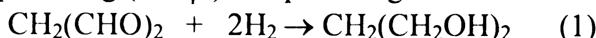
$$\Delta H = a\Delta H_A + b\Delta H_B - c\Delta H_C - d\Delta H_D$$

Trong đó ΔH_A, ΔH_B là tổng năng lượng tất cả các liên kết trong A, B, còn ΔH_C, ΔH_D là tổng năng lượng tất cả các liên kết trong C, D.

Ví dụ: Thực nghiệm cho biết năng lượng liên kết, kí hiệu là E, (theo $kJ.mol^{-1}$) của một số liên kết như sau:

Liên kết	O-H (ancol)	C=O (RCHO)	C-H (ankan)	C-C (ankan)
E	437,6	705,2	412,6	331,5
Liên kết	C-O (ancol)	C-C (RCHO)	C-H (RCHO)	H-H
E	332,8	350,3	415,5	430,5

a) Tính nhiệt phản ứng ($\Delta H^0_{pư}$) của phản ứng:

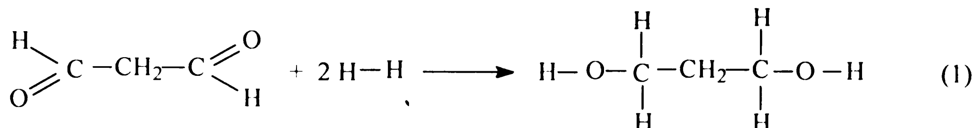


$$CH_2(CHO)_2 + 2H_2 \rightarrow CH_2(CH_2OH)_2 \quad (1)$$

b) $\Delta H^0_{pư}$ tính được ở trên liên hệ như thế nào với độ bền của liên kết hóa học trong chất tham gia và sản phẩm của phản ứng (1)?

Giải

a) Phương trình phản ứng:



$$\Delta H^0_{pư} = \sum_{i=1}^{m} \nu_i E_i - \sum_{j=1}^{n} \nu_j E_j$$

i là liên kết thứ i trong chất đầu; ν_i là số mol liên kết i

j là liên kết thứ j trong chất cuối; ν_j là số mol liên kết j

Vậy $\Delta H^0_{pư} = (2E_{C=O} + 2E_{H-H} + 2E_{C-H\,(RCHO)} + 2E_{C-H\,(Ankan)} + 2E_{C-C\,(RCHO)})$

$- (2E_{C-O} + 2E_{O-H} + 6E_{C-H\,(Ankan)} + 2E_{C-C\,(Ankan)})$

$= (2.705,2 + 2.430,5 + 2.415,5 + 2.412,6 + 2.350,3) - (2.332,8 + 2.437,6 + 6.412,6 + 2.331,5)$

$= 2(705,2 + 430,5 + 415,5 + 350,3) - 2(332,8 + 437,6 + 2.412,6 + 331,5)$

$= -51,2$ (kJ)

b) Phản ứng tỏa nhiệt vì tổng năng lượng cần thiết để phá hủy các liên kết ở các phân tử chất đầu nhỏ hơn tổng năng lượng tỏa ra khi hình thành các liên kết ở phân tử chất cuối.

3. Nhiệt tạo thành

Nhiệt tạo thành của một chất là nhiệt lượng tỏa ra hay hấp thụ trong phản ứng tạo thành 1 mol chất đó từ các đơn chất.

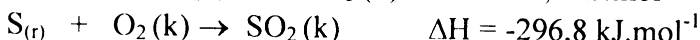
Ví dụ 1: Ở P = 1atm, T = 298K



$$C_{(graphit)} + 2H_2\,(k) \rightarrow CH_4\,(k) \quad \Delta H = -74,5\ kJ.mol^{-1}$$



$N_2(k) + 3H_2(k) \rightarrow 2NH_3(k) \quad \Delta H = -46,2\ kJ.mol^{-1}$

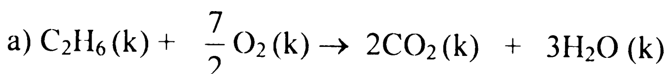


$S_{(r)} + O_2(k) \rightarrow SO_2(k) \quad \Delta H = -296,8\ kJ.mol^{-1}$

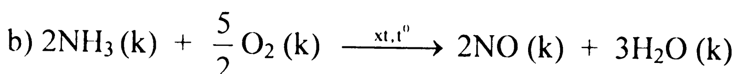
Đối với phản ứng hóa học thì nhiệt phản ứng ΔH bằng tổng nhiệt tạo thành của sản phẩm trừ tổng nhiệt tạo thành của các chất tham gia:

$$\Delta H = \Delta H\ (\text{sản phẩm}) - \Delta H\ (\text{tham gia})$$

Ví dụ 2: Tính ΔH của các phản ứng sau:

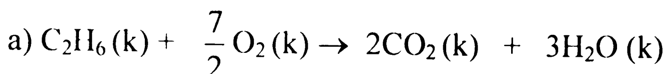


a) $C_2H_6(k) + \frac{7}{2}O_2(k) \rightarrow 2CO_2(k) + 3H_2O(k)$



b) $2NH_3(k) + \frac{5}{2}O_2(k) \xrightarrow{xt,t^0} 2NO(k) + 3H_2O(k)$

Giải

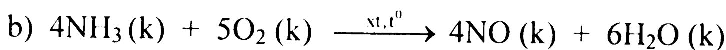


a) $C_2H_6(k) + \frac{7}{2}O_2(k) \rightarrow 2CO_2(k) + 3H_2O(k)$

Ta có:

$$\Delta H = \Delta H_{(sp)} - \Delta H_{(tg)} = 2\Delta H_{CO_2} + 3\Delta H_{H_2O} - \Delta H_{C_2H_6} - \frac{7}{2}\Delta H_{O_2}$$

$$= 2.(-393,5) + 3.(-241,8) - (-84,7) - 3,5.0 = -1427,7\ kJ$$



b) $4NH_3(k) + 5O_2(k) \xrightarrow{xt,t^0} 4NO(k) + 6H_2O(k)$

Tương tự ta cũng có:

$$\Delta H = \Delta H_{(sp)} - \Delta H_{(tg)} = 4\Delta H_{NO} + 6\Delta H_{H_2O} - 4\Delta H_{NH_3} - 5\Delta H_{O_2}$$

$$= 4.90,3 + 6.(-241,8) - 4.(-46,2) - 5.0 = -904,8\ kJ$$

Chú ý: - Bảng nhiệt tạo thành của một số chất ở điều kiện chuẩn ($kJ.mol^{-1}$) (1 atm; 25^0C).

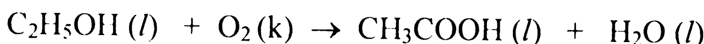
Chất	$NH_3(k)$	$SO_2(k)$	$SO_3(k)$	$CO(k)$	$CO_2(k)$	$H_2O(k)$	$H_2O(l)$	$NO(k)$
ΔH^0	-46,2	-296,8	-395,7	-110,5	-393,5	-241,8	-285,8	+ 90,3
Chất	$NO_2(k)$	$C_2H_4(k)$	$C_2H_6(k)$	$C_2H_2(k)$	$C_6H_6(k)$	$CH_4(k)$	$H_2SO_4(l)$	$NaOH(r)$
ΔH^0	+90,3	+ 52,3	-84,7	+226,8	-48,6	-74,5	-814,0	-425,6

- Tất cả các đơn chất và nguyên tố bền đều có nhiệt tạo thành bằng 0.

Ví dụ 3: Đốt cháy một lượng xác định C_2H_5OH (l) ở P = const = 1 atm và 273K trong sự có mặt của 22,4 dm^3 oxi toả ra 343 kJ:

- Tính số mol C_2H_5OH đã dùng, biết rằng sau phản ứng còn lại 5,6 dm^3 oxi ở điều kiện chuẩn (273K và 1 atm);
- Tính nhiệt cháy chuẩn của C_2H_5OH ở 273K
- Ở 273K nhiệt cháy chuẩn của axit axetic là - 874,5 $kJ.mol^{-1}$

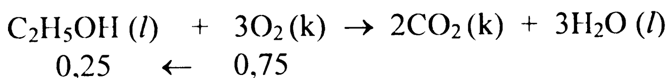
Tính ΔH^0_{273} của phản ứng:



$C_2H_5OH(l) + O_2(k) \rightarrow CH_3COOH(l) + H_2O(l)$

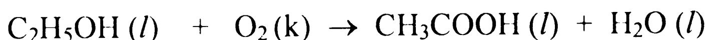
Giải

$$n_{O_2} \text{ phản ứng} = \frac{22,4 - 5,6}{22,4} = 0,75 \text{ mol}$$



$$C_2H_5OH\,(l) + 3O_2\,(k) \rightarrow 2CO_2\,(k) + 3H_2O\,(l)$$
$$0,25 \leftarrow 0,75$$

$$\Rightarrow \Delta H^0_{273,c}(C_2H_5OH\,(l)) = \frac{1}{0,25} x(-343) = -1372 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$C_2H_5OH\,(l) + O_2\,(k) \rightarrow CH_3COOH\,(l) + H_2O\,(l)$$

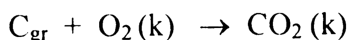
Vì nhiệt cháy của O_2 và H_2O ở 273K bằng không nên:

$$\Rightarrow \Delta H^0_{273} = \Delta H^0_{273,c}(C_2H_5OH\,(l)) - \Delta H^0_{273,c}(CH_3COOH\,(l))$$
$$= -1372 - (-874,5) = -497,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Chú ý:

(1) **Nhiệt sinh chuẩn của một chất:** Là nhiệt phản ứng tạo thành 1 mol chất đó từ các đơn chất trong điều kiện các chất tham gia phản ứng và sản phẩm của phản ứng phải là nguyên chất ở 1 atm và giữ nguyên P, T, thường T = 298K và được kí hiệu $\Delta H^0_{298,s}$

Ví dụ: $\Delta H^0_{298,s}(CO_2) = -393.51$ kJ.mol^{-1}. Nó là nhiệt của phản ứng sau ở 25^{0}C khi $P_{O_2} = P_{CO_2} = 1$atm



$$C_{gr} + O_2\,(k) \rightarrow CO_2\,(k)$$

- Từ định nghĩa trên ta suy ra rằng nhiệt sinh chuẩn của đơn chất bền bằng không.
- ΔH^0_{298} phản ứng = $\Delta H^0_{298,s}$(sản phẩm) - $\Delta H^0_{298,s}$(tham gia)

(2) **Nhiệt cháy chuẩn của một chất:** Là nhiệt phản ứng đốt cháy hoàn toàn 1 mol chất đó bằng oxi tạo thành các oxit bền với hoá trị cao nhất của các nguyên tố khi các chất trong phản ứng đều nguyên chất ở P = 1 atm và giữ áp suất và nhiệt độ không đổi, thường T = 298K và được kí hiệu là $\Delta H^0_{298,c}$.

Ví dụ: $\Delta H^0_{298,c}(CH_4) = -890,34$ kJ.mol^{-1} ứng với nhiệt phản ứng sau ở 25^{0}C và $P_{CH_4} = P_{O_2} = P_{CO_2} = 1$atm



$$CH_4\,(k) + 2O_2\,(k) \rightarrow CO_2\,(k) + 2H_2O\,(l)$$

- ΔH^0_{298} phản ứng = $\Delta H^0_{298,c}$(tham gia) - $\Delta H^0_{298,c}$(sản phẩm)

(3) **Điều kiện chuẩn của một phản ứng:** Các chất trong phản ứng phải là nguyên chất ở P = 1atm, nếu là chất tan trong dung dịch thì nồng độ mol của nó (hoặc ion) là 1 M và phản ứng phải tiến hành ở áp suất không đổi (hoặc thể tích không đổi) và T = const, thường thì T = 298K. Trong trường hợp này nhiệt phản ứng được kí hiệu là ΔH^0_{298}.

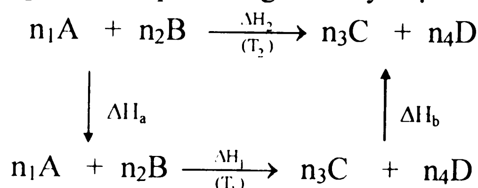


Ví dụ: $CH_4\,(k) + CO_2\,(k) \rightarrow 2CO\,(k) + 2H_2\,(k)$

- Điều kiện chuẩn của phản ứng này là $P_{CH_4} = P_{CO_2} = P_{CO} = P_{H_2} = 1atm$ và duy trì áp suất và nhiệt độ không đổi.

4. Định luật Hess (Hexơ)

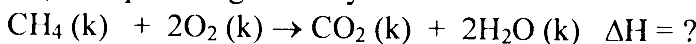
Nhiệt phản ứng (biến thiên ΔH) của một phản ứng hóa học chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của các chất, không phụ thuộc vào các giai đoạn trung gian của quá trình, nghĩa là vào con đường đi tới sản phẩm cuối cùng. Chẳng hạn, xét phản ứng sau đây thực hiện bằng 2 con đường:



Theo định luật Hess ta có: $\Delta H_2 = \Delta H_a + \Delta H_1 + \Delta H_b$

Phương trình phản ứng có viết kèm theo nhiệt phản ứng gọi là phương trình nhiệt hóa học.

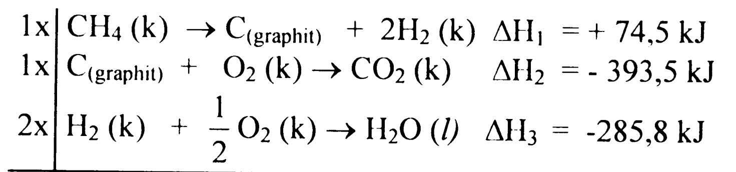
Ví dụ 1: Tính nhiệt của phản ứng đốt cháy metan:



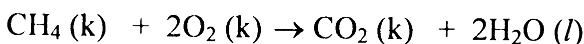
$$CH_4\,(k) + 2O_2\,(k) \rightarrow CO_2\,(k) + 2H_2O\,(k) \quad \Delta H = ?$$

Giải

Ta có thể viết:



$$1x \;|\; CH_4\,(k) \rightarrow C_{(graphit)} + 2H_2\,(k) \quad \Delta H_1 = +74{,}5\text{ kJ}$$
$$1x \;|\; C_{(graphit)} + O_2\,(k) \rightarrow CO_2\,(k) \quad \Delta H_2 = -393{,}5\text{ kJ}$$
$$2x \;|\; H_2\,(k) + \frac{1}{2}O_2\,(k) \rightarrow H_2O\,(l) \quad \Delta H_3 = -285{,}8\text{ kJ}$$



$$CH_4\,(k) + 2O_2\,(k) \rightarrow CO_2\,(k) + 2H_2O\,(l)$$

$\Rightarrow \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = -890{,}6$ kJ

Ví dụ 2: Ở 25^0C phản ứng sau: $2H_2\,(k) + O_2\,(k) \rightarrow 2H_2O\,(h)$ toả ra một nhiệt lượng là 483,66 kJ trong điều kiện áp suất riêng phần của mỗi khí trong phản ứng bằng 1 atm và phản ứng thực hiện ở áp suất là hằng số. Nhiệt bay hơi của nước lỏng ở 25^0C và 1 atm là 44,01 $kJ.mol^{-1}$

- Tính nhiệt sinh chuẩn của H_2O (h) và H_2O (l) ở 25^0C
- Tính nhiệt lượng toả ra khi dùng 6 gam H_2 để phản ứng tạo thành H_2O (l)

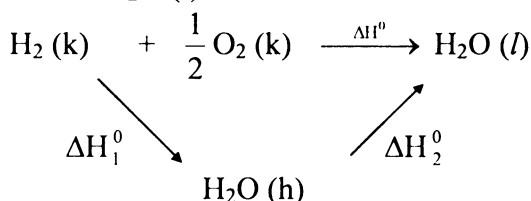
Giải

Điều kiện chuẩn của sự tạo thành 1 mol H_2O (h) từ các đơn chất bền ở T = const là $P_{H_2} = P_{O_2} = P_{H_2O(h)} = 1atm$

- Vậy nhiệt sinh chuẩn của H_2O (h) ở 25^0C là:

$$\Delta H^0_{298,s} = -\frac{483{,}66}{2} = -241{,}83\ kJ.mol^{-1}$$

- Nhiệt sinh chuẩn của H_2O (*l*) ở 25^0C là:



Theo định luật Hess:

$$\Delta H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 = -241{,}83 + (-44{,}01) = -285{,}84 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta H^0_{298,s} (H_2O) = -285{,}84 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- Nhiệt lượng toả ra khi 6 gam H_2 phản ứng với O_2 ở điều kiện chuẩn và 25^0C tạo thành H_2O (*l*) là

$$\Delta H^0_{298} = \frac{6}{2} x(-285{,}84) = -857{,}52 \text{ kJ}$$

Chú ý: Ở P = const khi một chất nguyên chất chuyển pha (đông đặc, nóng chảy, sôi, hoá lỏng, thăng hoa, chuyển dạng tinh thể) thì trong suốt quá trình chuyển pha nhiệt độ là không đổi. Nhiệt lượng trao đổi với môt trường khi 1 mol chất chuyển pha được gọi là nhiệt chuyển pha.

5. Các hệ quả của định luật Hess

- Nhiệt phản ứng của phản ứng thuận bằng phản ứng của phản ứng nghịch nhưng ngược dấu.
- Nhiệt phản ứng của một phản ứng bằng tổng nhiệt sinh của các chất sản phẩm trừ đi tổng nhiệt sinh của các chất tham gia phản ứng.

$$\Delta H = \Sigma\Delta H_s (\text{sản phẩm}) - \Sigma\Delta H_s (\text{tham gia})$$

- Nhiệt phản ứng của một phản ứng bằng tổng nhiệt cháy của các chất tham gia phản ứng trừ đi tổng nhiệt cháy của các sản phẩm phản ứng.

$$\Delta H = \Sigma\Delta H_c (\text{tham gia}) - \Sigma\Delta H_c (\text{sản phẩm})$$

Ví dụ: Tính nhiệt của phản ứng sau ở 25^0C và áp suất của các chất đều không đổi và bằng 1 atm: $C_2H_2 (k) + 2H_2 (k) \rightarrow C_2H_6 (k)$ $\Delta H^0_{298} = ?$

Biết $\Delta H^0_{298,c}$ của C_2H_2, H_2 và C_2H_6 lần lượt là:

- 1299,63; - 285,84; - 1559,88 kJ.mol^{-1}.

Giải

Ta có: $\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_{298,c}(C_2H_2) + 2\Delta H^0_{298,c}(H_2) - \Delta H^0_{298,c}(C_2H_6)$

$= -1299{,}63 - 2.285{,}84 - (-1559{,}88) = -311{,}43$ kJ

II. NHIỆT ĐỘNG HỌC

1. Nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học

"*Năng lượng không tự sinh ra hoặc tự mất đi mà chỉ có thể biến đổi từ một dạng này thành một dạng khác*". Có thể phát biểu nguyên lí thứ nhất theo cách khác: "*Năng lượng của một hệ cô lập với môi trường xung quanh là một hằng số*".

Sự trao đổi năng lượng của hệ với môi trường xunh quanh có thể thực hiện bằng hai con đường: hệ nhận một lượng nhiệt (+ Q) của môi trường bên ngoài và thực hiện một công (-A) hoặc hệ nhận một công (+A) từ môi trường bên ngoài và tỏa ra một lượng nhiệt (-Q). Như vậy sự biến đổi năng lượng của hệ (ΔE) được biểu diễn dưới dạng biểu thức toán học:

$$\Delta E = Q + A$$

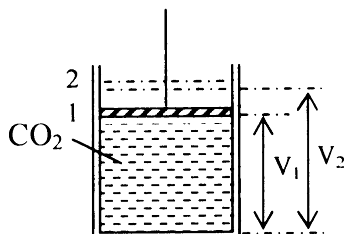
Đây là dạng toán học của nguyên lí thứ nhất nhiệt động học.

2. Nội năng, U

Nội năng U của một hệ là tổng động năng và thế năng của tất cả các hạt vi mô trong hệ (phân tử, nguyên tử, electron, hạt nhân, dao động, quay, tịnh tiến,...)

Ta không thể đo được giá trị tuyệt đối của nội năng, nhưng có thể biết được sự biến đổi nội năng của hệ nhờ nhiệt và công mà hệ trao đổi với môi trường xung quanh. Một hệ được xác định bởi những tính chất đặc trưng là: thành phần, nhiệt độ, áp suất và thể tích.

Nội năng U là một hàm trạng thái, tức là nội năng chỉ phụ thuộc vào trạng thái của hệ không phụ thuộc vào hệ đó được hình thành như thế nào. *Ví dụ:*



Khi đun nóng pittong (truyền nhiệt cho CO_2, làm tăng động năng của khí tức tăng nội năng U), khí giãn nở và đẩy pittong từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 (hình bên) thì dừng lại (cân bằng áp suất trong và ngoài pittong). Gọi Q là lượng nhiệt hệ hấp thu:

$$A = P(V_2 - V_1) = P\Delta V$$

Ta có độ biến thiên nội năng:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A = Q - P\Delta V$$

Trong trường hợp thể tích của hệ không đổi (gọi là đẳng tích) thì

$$\Delta U = Q_V$$

Vậy nhiệt đẳng tích là một hàm trạng thái nghĩa là nó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối.

3. Entanpi, H

Đa số các phản ứng hóa học xảy ra ở áp suất không đổi (ví dụ như áp suất khí quyển), thì biểu thức về lượng nhiệt mà hệ hấp thu Q_P trở thành:

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V = U_2 + PV_2 - (U_1 + PV_1)$$

Đặt $H = U + PV$ thì

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$$

H được gọi là entanpi, nó là một hàm trạng thái vì U và PV là hàm trạng thái. ΔH là sự biến thiên entanpi của hệ.

4. Phản ứng toả nhiệt hay thu nhiệt

- Phản ứng nhường nhiệt cho môi trường gọi là phản ứng toả nhiệt, khi đó:

$$\Delta H = Q_p < 0 \text{ hoặc } \Delta U = Q_v < 0$$

- Phản ứng nhận nhiệt của môt trường gọi là phản ứng thu nhiệt, nghĩa là:

$$\Delta H = Q_p > 0 \text{ hoặc } \Delta U = Q_v > 0$$

5. Quan hệ giữa Q_p và Q_v

Ta có: $Q_p = \Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + P\Delta V = Q_v + \Delta nRT$ (11)

Trong đó: Δn bằng số mol khí ở vế 2 của phản ứng trừ đi số mol khí ở vế 1 của phản ứng (các khí đều được coi là khí lí tưởng).

Khi $\Delta n = 0$ thì $\Delta H = \Delta U$

Nếu Q_p và Q_v tính bằng jun thì $R = 8,314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

6. Nhiệt dung mol C

Nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của 1 mol lên 1K và trong quá trình này không có sự biến đổi trạng thái (như nóng chảy, sôi, .v..v....). Để nâng nhiệt độ 1 mol chất từ T_1 đến T_2 cần một nhiệt lượng Q thì nhiệt dung mol trung bình của chất đó trong khoảng từ T_1 đến T_2 là:

$$\overline{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T}$$

Khi $\Delta T \to 0$ thì nhiệt dung mol thực:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Đơn vị của nhiệt dung mol C thường $J.mol^{-1}.K^{-1}$

- Nhiệt dung mol đẳng áp C_p: quá trình thực hiện ở P = const

$$dH = C_p dT \Rightarrow \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Nếu trong khoảng nhiệt độ từ T_1 đến T_2 mà C_P không thay đổi thì:

$$\Delta H = C_P(T_2 - T_1) \Rightarrow C_P = \frac{\Delta H}{T_2 - T_1}$$

- Nhiệt dung mol đẳng tích C_V: quá trình thực hiện ở V = const

$$dU = C_V dT \Rightarrow \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

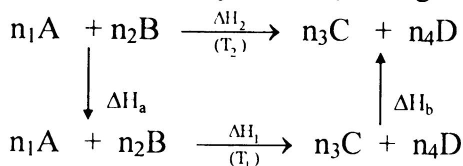
Nếu trong khoảng nhiệt độ từ T_1 đến T_2 mà C_v không thay đổi thì:

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) \Rightarrow C_V = \frac{\Delta U}{T_2 - T_1}$$

Trong hệ SI, đơn vị nhiệt dung mol là $J.K^{-1}$

7. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ. Định luật Kirchhoff

Xét phản ứng sau đây thực hiện bằng 2 con đường:



Theo định luật Hess ta có: $\Delta H_2 = \Delta H_a + \Delta H_1 + \Delta H_b$

Mặt khác: $\Delta H_a = \int_{T_2}^{T_1}(n_1C_{P_A} + n_2C_{P_B})dT = -\int_{T_1}^{T_2}(n_1C_{P_A} + n_2C_{P_B})dT$

$$\Delta H_b = \int_{T_1}^{T_2}(n_3C_{P_C} + n_4C_{P_D})dT$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2}(n_3C_{P_C} + n_4C_{P_D})dT - \int_{T_1}^{T_2}(n_1C_{P_A} + n_2C_{P_B})dT$$

$$= \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2}(n_3C_{P_C} + n_4C_{P_D} - n_1C_{P_A} - n_2C_{P_B})dT = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2}\Delta C_P dT$$

Đây là công thức định luật Kirchhoff.

Thường ΔH_1 được xác định ở điều kiện chuẩn và 298K nên:

$$\Delta H_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T}\Delta C_P dT$$

Ở đây: $\Delta C_p = \Sigma C_p$ (sản phẩm) - ΣC_p (tham gia)

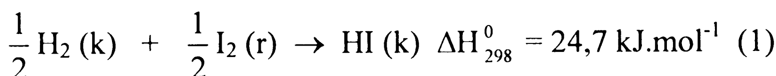
8. Nhiệt chuyển pha (nhiệt biến đổi trạng thái)

Ở P = const khi một chất nguyên chất chuyển pha (đông đặc, nóng chảy, sôi, hoá lỏng, thăng hoa, chuyển dạng tinh thể) thì trong suốt quá trình chuyển pha nhiệt độ là không đổi. Nhiệt lượng trao đổi với môt trường khi 1 mol chất chuyển pha được gọi là nhiệt chuyển pha.

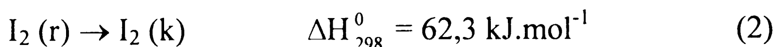
Ví dụ: Ở 25^0C nhiệt thăng hoa của iot là 62,3 kJ/mol. Entanpi chuẩn trong sự hình thành HI (k) là 24,7 kJ/mol. Tính biến thiên entanpi ứng với sự hình thành HI (k) từ iot với hiđro ở thể khí ở 225^0C, biết rằng khoảng nhiệt độ từ 25^0C đến 225^0C nhiệt dung trung bình của các chất như sau:

Chất	H_2 (k)	I_2 (k)	HI (k)
C_P (J/mol)	29,08	33,56	29,87

Giải

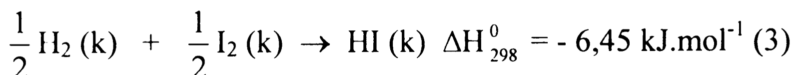


$$\frac{1}{2}H_2(k) + \frac{1}{2}I_2(r) \rightarrow HI(k) \quad \Delta H^0_{298} = 24,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (1)$$



$$I_2(r) \rightarrow I_2(k) \qquad \Delta H^0_{298} = 62,3 \text{ kJ.mol}^{-1} \qquad (2)$$

Lấy phương trình (2) chia đôi rồi lấy (1) trừ đi, ta được:



$$\frac{1}{2}H_2(k) + \frac{1}{2}I_2(k) \rightarrow HI(k) \quad \Delta H^0_{298} = -6,45 \text{ kJ.mol}^{-1} \ (3)$$

Từ phương trình Kirchhoff ta có:

$$\Delta H^0_{498} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{498}\Delta C_P dT = \Delta H^0_{298} + \Delta C_P(498 - 298)$$

$$\Rightarrow \Delta H^0_{498} = -6{,}45.10^3 + (29{,}87 - \frac{1}{2}.29{,}08 - \frac{1}{2}.33{,}56)200 = -6740\ J.mol^{-1}$$

9. Entropi, S

Nguyên lí bảo toàn năng lượng với sự xuất hiện các hàm nội năng U và entanpi H mới chỉ thiết lập được mối tương quan giữa nhiệt và công cũng như sự tính hai đại lượng này trong các quá trình hóa học. Tuy nhiên trong thực tế người ta lại có vấn đề về khả năng diễn biến của quá trình trong những điều kiện đã cho về nhiệt độ và áp suất. Để giải quyết vấn đề này người ta phải sử dụng hàm số mới đó là hàm entropi, kí hiệu bằng chữ S và được định nghĩa như sau:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{tn} \qquad (1)$$

Đối với quá trình thuận nghịch (tn), hữu hạn giữa hai trạng thái 1 và 2, phương trình (1) có dạng:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{tn} \qquad (2)$$

Nếu quá trình thuận nghịch từ 1 đến 2 là đẳng nhiệt thì (2) trở thành:

$$\Delta S_T = \frac{Q}{T} \qquad (3)$$

Đối với quá trình thuận nghịch đoạn nhiệt ($\delta Q = 0$) thì $dS = 0$ và do đó $\Delta S = 0$.

Nếu sự chuyển hóa từ (1) đến (2) là không thuận nghịch thì

$$dS > \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{ktn} \qquad (4)$$

Đối với quá trình đẳng nhiệt không thuận nghịch thì:

$$\Delta S > \left(\frac{Q}{T}\right)_{ktn} \qquad (5)$$

Từ (1) và (4) ta có biểu thức toán tổng quát đối với nguyên lý II của nhiệt động lực học:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \qquad (6)$$

Khi hệ nhiệt động được gộp với môi trường xung quanh làm thành một hệ cô lập thì:

$$\Delta S_{\text{hệ cô lập}} = (\Delta S_{\text{hệ nhiệt động}} + \Delta S_{\text{môi trường}}) \geq 0$$

Nếu trong hệ cô lập chỉ diễn ra quá trình thuận nghịch thì:

$$\Delta S_{\text{hệ cô lập}} = 0 \Rightarrow S = const$$

Nếu trong hệ cô lập chỉ diễn ra quá trình không thuận nghịch thì $\Delta S_{\text{hệ cô lập}} > 0$, nghĩa là $S_2 > S_1$.

Về ý nghĩa vật lí, entropi S đặc trưng cho tính hỗn loạn của hệ nhiệt động. ΔS trong một số quá trình:

• P = const:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P d\ln T$$

Khi C_P là một hằng số thì:

$$\Delta S = C_P \ln\frac{T_2}{T_1} \qquad (7)$$

• V = const:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V d\ln T = C_V \ln\frac{T_2}{T_1} \qquad (8)$$

(C_V là hằng số trong khoảng T_1, T_2)

• ΔS của khí lí tưởng: Đối với n mol khí lý tưởng thì:

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1} + nC_V\ln\frac{T_2}{T_1} \text{ với } C_V = \text{const} \qquad (9)$$

Hoặc:

$$\Delta S = nR\ln\frac{P_1}{P_2} + nC_P\ln\frac{T_2}{T_1} \text{ với } C_P = \text{const} \qquad (10)$$

ΔS của phản ứng hóa học:

$$\Delta S_{\text{phản ứng}} = \sum S_{\text{sản phẩm}} - \sum S_{\text{tham gia}}$$

Ở điều kiện chuẩn:

$$\Delta S^0_{\text{phản ứng}} = \sum S^0_{\text{sản phẩm}} - \sum S^0_{\text{tham gia}}$$

Ví dụ 1: Tính ΔS trong quá trình:

a) Dãn nở đẳng nhiệt 2 mol khí lý tưởng từ 1,2 lít đến 2,2 lít.

b) Đun nóng 100 gam nước từ 10^0C đến 20^0C ở P = const, biết C_P của nước bằng 75,3 $J.K^{-1}mol^{-1}$.

c) Trộn 5 gam nước đá ở 0^0C với 30 gam nước ở 40^0C trong một hệ cô lập. Nhiệt nóng chảy của nước đá bằng 334,4 $J.gam^{-1}$, tỉ nhiệt của nước bằng 4,18 $J.K^{-1}.gam^{-1}$.

Giải

a) Áp dụng công thức (9) trong điều kiện T = const, đối với 2 mol khí:

$$\Delta S = 2.8,314.\ln\frac{2,2}{1,2} = 10,07 \text{ J.K}^{-1}$$

b) Áp dụng công thức:

$$\Delta S = nC_P\ln\frac{T_2}{T_1} = \frac{100}{18}.75,3\ln\frac{273+20}{273+10} = 14,52 \text{ J.K}^{-1}$$

c) Gọi t là nhiệt độ lúc cân bằng sau khi pha trộn. Ta có:

$$5.334,4 + 5.4,18t = 30.4,18(40 - t) \Rightarrow t = 22,85^0C$$

Gọi ΔS_1 là độ tăng entropi trong sự chuyển hóa 5 gam nước đá từ 0^0C thành nước lỏng ở $22,85^0C$. Ta có:

$$\Delta S_1 = \frac{5.334,4}{273} + 5.4,18.\ln\frac{273+22,85}{273} = 7,80\ J.K^{-1}$$

Gọi ΔS_2 là độ giảm entropi trong sự chuyển hóa 30 gam nước lỏng từ 40^0C thành nước lỏng ở $22,85^0C$. Ta có:

$$\Delta S_2 = 30.4,18.\ln\frac{273+22,85}{273+40} = -\ 7,06\ J.K^{-1}$$

ΔS trong sự trộn bằng tổng ΔS_1 và ΔS_2:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 7,80 - 7,06 = 0,74\ J.K^{-1}$$

Ví dụ 2: Tính ΔS trong quá trình khuếch tán vào nhau của 0,5 mol khí N_2 và 0,5 mol khí O_2. Ở trạng thái nguyên chất mỗi chất khí ở cùng điều kiện về nhiệt độ, áp suất và thể tích.

Giải

Sự khuếch tán của hai khí làm tăng gấp hai lần thể tích ở T = const, do đó:

$$\Delta S_{O_2} = nR\ln\frac{V_2}{V_1} = 0,5.8,314.\ln\frac{2}{1} = 2,88\ J.K^{-1}$$

$$\Delta S_{N_2} = nR\ln\frac{V_2}{V_1} = 0,5.8,314.\ln\frac{2}{1} = 2,88\ J.K^{-1}$$

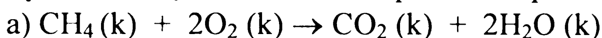
Vậy:

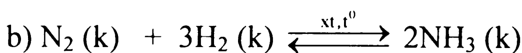
$$\Delta S = 2.2,88 = 5,76\ J.K^{-1}$$

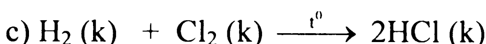
Bảng giá trị entropi của một số chất ở điều kiện tiêu chuẩn. S^0 ở 25^0C ($JK^{-1}mol^{-1}$)

Rắn		Lỏng		Khí	
Fe_2O_3	87,4	H_2O	70,1	NH_3	192,7
$C_{kim\ cương}$	2,4	CH_3OH	126,8	H_2S	205,6
$C_{graphit}$	5,8	C_2H_5OH	160,7	CO	197,6
I_2	116,1	CH_3COOH	159,8	CO_2	213,7
$P_{trắng}$	41,1	Hg	75,9	H_2	130,6
$S_{hình\ thoi}$	32,0	CCl_4	216,4	N_2	191,5
Fe	27,3	Br_2	152,2	Cl_2	223,0
NaBr	87,2	HNO_3	155,6	O_2	205,0
NaCl	72,5			O_3	238,8
$CaCO_3$	92,9			HCl	186,8
CaO	38,1			CH_4	86,1
H_2O	39,3			H_2O	188,7

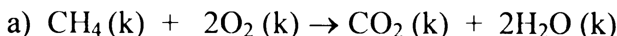
Ví dụ 3: Tính độ biến thiên entropi của các phản ứng sau ở điều kiện chuẩn:


a) $CH_4(k) + 2O_2(k) \rightarrow CO_2(k) + 2H_2O(k)$

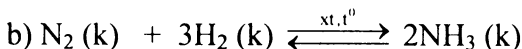

b) $N_2(k) + 3H_2(k) \xrightleftharpoons{xt,t^0} 2NH_3(k)$


c) $H_2(k) + Cl_2(k) \xrightarrow{t^0} 2HCl(k)$

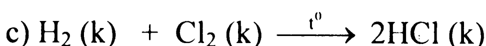
Giải


a) $CH_4(k) + 2O_2(k) \rightarrow CO_2(k) + 2H_2O(k)$

$$\Delta S^0 = S^0_{CO_2} + 2S^0_{H_2O} - (S^0_{CH_4} + 2S^0_{O_2}) = 213,7 + 2.188,7 - (86,1 + 2.205)$$
$$= 95\ JK^{-1}$$


b) $N_2(k) + 3H_2(k) \xrightleftharpoons{xt,t^0} 2NH_3(k)$

$$\Delta S^0 = 2S^0_{NH_3} - (3S^0_{H_2} + S^0_{N_2}) = 2.192,7 - (3.130,6 + 191,5) = -197,9\ JK^{-1}$$


c) $H_2(k) + Cl_2(k) \xrightarrow{t^0} 2HCl(k)$

$$\Delta S^0 = 2S^0_{HCl} - (S^0_{H_2} + S^0_{Cl_2}) = 2.186,8 - (130,6 + 223,0) = 20,0\ JK^{-1}$$

Biểu thức định lượng giữa năng lượng dưới dạng nhiệt của hệ truyền cho môi trường xung quanh ở áp suất không đổi và độ tăng entropi của môi trường xung quanh là:

$$\Delta S_{\text{môi trường xunh quanh}} = -\frac{\Delta H_{\text{hệ}}}{T}$$

Ví dụ 4: Tính độ biến thiên entropi của quá trình làm tan 1 mol nước đá, biết nhiệt nóng chảy của nước đá là 6020 $J.mol^{-1}$

Giải

$$\Delta S = \frac{n\Delta H_{nc}}{T} = \frac{1.6020}{273} = 22,05\ J.K^{-1}$$

III. THẾ NHIỆT ĐỘNG G VÀ F

Từ nguyên lí II với sự xuất hiện hàm entropi S, ta đã biết rằng trong hệ cô lập chỉ có những quá trình nào làm tăng entropi ($\Delta S > 0$) mới có thể tự xảy ra.

Đối với những quá trình xảy ra không trong điều kiện cô lập, thì có những hàm số khác với những biến số tương ứng; đó là những hàm số G (T, P) và hàm F (T, V). Chúng là các hàm trạng thái. Các hàm số G và F là các thế nhiệt động và được định nghĩa như sau:

$$G = H - TS\ ;\ F = U - TS$$

Thế nhiệt động G còn được gọi là năng lượng tự do Gipxơ; F còn được gọi là năng lượng tự do Hemhonxơ. G và F đều được gọi là năng lượng tự do vì đó là phần năng lượng tự do chuyển thành công.

Từ các biểu thức định nghĩa đối với G và F ta có:

- Đối với G ở T, P = const thì $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (1)
- Đối với F ở T, V = const thì $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (2)

Các hàm G và F được dùng làm tiêu chuẩn đánh giá chiều hướng của quá trình. Thực vậy nếu quá trình tự xảy ra ở T, P = const thì phải kèm theo sự giảm của G tức là $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$. Còn ở T, V = const quá trình diễn biến theo chiều giảm F tức là $\Delta F = F_2 - F_1 < 0$.

Ghi chú:

+) Trong thực tế khi tính ΔG theo (1) chỉ có điều kiện đẳng áp, P = const, được tuân theo. Lúc đó ta dùng từ "chuẩn" thay cho từ "tiêu chuẩn". Vậy: *Điều kiện chuẩn hay trạng thái chuẩn của một chất, khi P = 1 atm là trạng thái bền nhất của chất ở điều kiện đó.*

Kí hiệu "0" vẫn được dùng có ghi thêm T như ΔH_T^0, ΔS_T^0, ΔG_T^0. Tuy nhiên, để tránh rườm rà, người ta thường bỏ T. Do đó phải lưu ý *trạng thái tiêu chuẩn* khác *trạng thái chuẩn.*

+) Cũng như ΔH thì ΔG và ΔS là các hàm của nhiệt độ, tức là ΔG = f(T); ΔS = f(T). Lưu ý:

$$\frac{\Delta G_{T_2}^0}{T_2} - \frac{\Delta G_{T_1}^0}{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_T^0}{T^2} dT$$

Nếu ΔH không phụ thuộc vào nhiệt độ thì:

$$\frac{\Delta G_{T_2}^0}{T_2} - \frac{\Delta G_{T_1}^0}{T_1} = \frac{\Delta H^0(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

+) Đối với phản ứng hóa học diễn ra ở điều kiện chuẩn thì:

$$\Delta G^0 = \Sigma\Delta G_{ht}^0(\text{sản phẩm}) - \Sigma\Delta G_{ht}^0(\text{chất đầu})$$

trong đó, ΔG_{ht}^0 là biến thiên năng lượng tự do chuẩn của sự hình thành hợp chất từ các đơn chất. Đối với đơn chất $\Delta G_{ht}^0 = 0$.

Ví dụ: Tính độ biến thiên năng lượng tự do Gipxơ của các phản ứng sau:

a) CH_4 (k) + O_2 (k) → CO_2 (k) + H_2O (l)

b) $CaCO_3$ (r) → CaO (r) + CO_2 (k)

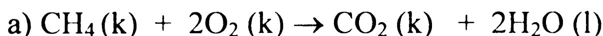
c) NH_3 (k) + Cl_2 (k) → N_2 (k) + HCl (k)

d) $4NO_2$ (k) + O_2 (k) + $2H_2O$ (l) → $4HNO_3$ (l)

Cho biết: Năng lượng tự do Gipxơ, ΔG^0 ($kJ.mol^{-1}$) ở ($T = 25^0C$) của một số hợp chất như sau:

Hợp chất	ΔG^0	Hợp chất	ΔG^0
CH_4 (k)	-50,8	NH_3 (k)	-16,4
CO_2 (k)	-394,4	HCl (k)	-95,3
H_2O (l)	-237,2	NO_2 (k)	51,3
$CaCO_3$ (r)	-1128,8	HNO_3 (l)	-80,8
CaO (r)	-605,5		

Giải



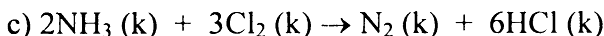
a) $CH_4 (k) + 2O_2 (k) \rightarrow CO_2 (k) + 2H_2O (l)$

$\Delta G^0 = \Delta G^0_{CO_2} + 2\Delta G^0_{H_2O} - \Delta G^0_{CH_4} = -394,4 + 2.(-237,2) - (-50,8) = -818$ kJ



b) $CaCO_3 (r) \rightarrow CaO (r) + CO_2 (k)$

$\Delta G^0 = \Delta G^0_{CaO} + \Delta G^0_{CO_2} - \Delta G^0_{CaCO_3} = -605,5 + (-394,4) - (-1128,8) = 128,9$ kJ



c) $2NH_3 (k) + 3Cl_2 (k) \rightarrow N_2 (k) + 6HCl (k)$

$\Delta G^0 = 6\Delta G^0_{HCl} - 2\Delta G^0_{NH_3} = 6.(-95,3) - 2.(-16,4) = -539$ kJ

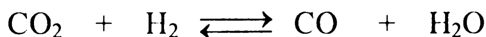


d) $4NO_2 (k) + O_2 (k) + 2H_2O (l) \rightarrow 4HNO_3 (l)$

$\Delta G^0 = 4\Delta G^0_{HNO_3} - (4\Delta G^0_{NO_2} + 2\Delta G^0_{H_2O}) = 4.(-80,8) - [4.51,3 + 2.(-237,2)] = -54$ kJ

B. BÀI TẬP

1. Cho phản ứng sau với các dữ kiện nhiệt động của các chất ở 25^0C:



$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

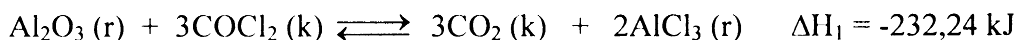
	CO_2	H_2	CO	H_2O
ΔH^0_{298} (kJ/mol):	- 393,5	0	-110,5	-241,8
S^0_{298} (J/mol):	213,6	131	197,9	188,7

a) Hãy tính ΔH^0_{298}, ΔS^0_{298}, ΔG^0_{298} của phản ứng và nhận xét phản ứng có tự xảy ra theo chiều thuận ở 25^0C hay không ?

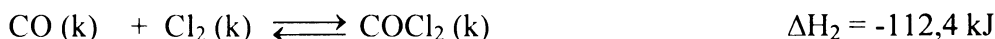
b) Giả sử ΔH của phản ứng không thay đổi theo nhiệt độ. Hãy tính ΔG^0_{1273} của phản ứng thuận và nhận xét.

c) Hãy xác định nhiệt độ (^{0}C) để phản ứng bắt đầu xảy ra (giả sử bỏ qua sự biến đổi của ΔH^0, ΔS^0 theo nhiệt độ).

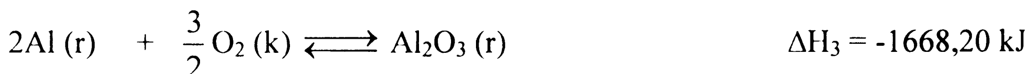
2. Tính nhiệt hình thành 1 mol $AlCl_3$ biết:



$Al_2O_3 (r) + 3COCl_2 (k) \rightleftharpoons 3CO_2 (k) + 2AlCl_3 (r)$ $\quad \Delta H_1 = -232,24$ kJ



$CO (k) + Cl_2 (k) \rightleftharpoons COCl_2 (k)$ $\quad \Delta H_2 = -112,4$ kJ

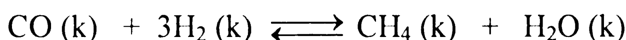


$2Al (r) + \frac{3}{2} O_2 (k) \rightleftharpoons Al_2O_3 (r)$ $\quad \Delta H_3 = -1668,20$ kJ

Nhiệt hình thành của CO là -110,40 kJ.mol^{-1}

Nhiệt hình thành của CO_2 là -393,13 kJ.mol^{-1}

3. Tính năng lượng tự do Gipxơ của phản ứng sau ở 373^0K:



$$CO (k) + 3H_2 (k) \rightleftharpoons CH_4 (k) + H_2O (k)$$

Cho biết:

	CH_4 (k)	H_2O (k)	CO (k)	H_2 (k)
ΔH^0_{298} (kJ/mol)	-74,8	-241,8	-110,5	0
S^0_{298} (J/molK)	86,2	188,7	197,6	130,6

a) Từ giá trị ΔG^0 tìm được có thể kết luận gì về khả năng tự diễn biến của phản ứng ở 373^0K (coi ΔH^0 không phụ thuộc vào nhiệt độ).
b) Tại nhiệt độ nào thì phản ứng trên tự xảy ra ở điều kiện chuẩn (coi ΔH^0, ΔS^0 không phụ thuộc vào nhiệt độ).

4. Thiết lập chu trình Born - Haber để tính năng lượng mạng lưới ion của $CaCl_2$ từ các dữ kiện thực nghiệm sau:

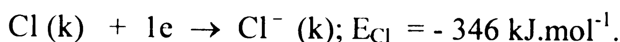
$$\Delta H^0_{298(CaCl_2)} = -795\,kJ.mol^{-1}$$

Ca (r) → Ca (k) nhiệt nguyên tử hóa $\Delta H^0_\alpha = 192$ kJ.mol^{-1}

Ca (k) - 2e → Ca^{2+} năng lượng ion hóa Ca: $I_1 + I_2 = 1745$ kJ.mol^{-1}.

Năng lượng liên kết Cl - Cl trong Cl_2 là 243 kJ.mol^{-1}.

Năng lượng kết hợp electron của Cl:

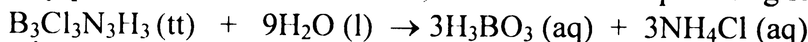


$$Cl\,(k) + 1e \rightarrow Cl^-\,(k);\ E_{Cl} = -346\ kJ.mol^{-1}.$$

5. Tính năng lượng liên kết trung bình C-H và C-C (298^0K, 1 atm).

Nhiệt đốt cháy CH_4: $\Delta H_1 = -801,7$ kJ/mol.
Nhiệt đốt cháy C_2H_6: $\Delta H_2 = -1412,7$ kJ/mol.
Nhiệt đốt cháy H_2: $\Delta H_3 = -241,5$ kJ/mol.
Nhiệt đốt cháy than chì: $\Delta H_4 = -393,4$ kJ/mol.
Năng lượng liên kết H-H: $\Delta H_5 = 413,5$ kJ/mol.
Nhiệt hóa hơi than chì: $\Delta H_6 = 715,0$ kJ/mol.

6. Entanpi thăng hoa của B-tricloborazin $B_3Cl_3N_3H_3$ (tt) là 71,500 kJ.mol^{-1}, entanpi thủy phân của nó ở 25^0C là -476,000 kJ.mol^{-1} theo phản ứng sau:



$$B_3Cl_3N_3H_3\,(tt) + 9H_2O\,(l) \rightarrow 3H_3BO_3\,(aq) + 3NH_4Cl\,(aq)$$

Biết các số liệu sau:

$$\Delta H^0_{H_2O\,(l)} = -285,200\,(kJ/mol)$$

$$\Delta H^0_{H_3BO_3\,(aq)} = -1076,500\,(kJ/mol)$$

$$\Delta H^0_{NH_4Cl\,(aq)} = -300,400\,(kJ/mol)$$

a) Tính entanpi tạo thành của B - tricloborazin tinh thể và khí ở 298K.
b) Entanpi tạo thành ở 298K của B(k), Cl (k), N (k) và H (k) lần lượt là: 562,700; 121,700; 427,700 và 218,000 kJ.mol^{-1}. Tính năng lượng trung bình của liên kết B-N trong B-triclobozan, biết năng lượng liên kết N-H là 386,000 và B-Cl là 456,000 kJ.mol^{-1}.

7. Cho phản ứng: $CO_2\,(k) \rightleftharpoons CO\,(k) + \frac{1}{2}O_2\,(k)$

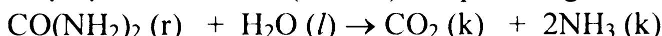
Và các dữ kiện:

Chất	CO_2	CO	O_2
ΔH^0_{298} (kJ/mol)	-393,1	-110,4	0
ΔS^0_{298} (J/mol)	213,6	197,6	205,0

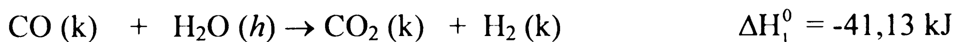
a) Hãy tính ΔH^0_{298}, ΔS^0_{298} và ΔG^0_{298} của phản ứng. Từ đó cho biết ở điều kiện chuẩn (25^0C) phản ứng trên có xảy ra theo chiều thuận hay không?

b) Nếu coi ΔH^0_{298}, ΔS^0_{298} không phụ thuộc vào nhiệt độ. Hãy cho biết ở nhiệt độ nào phản ứng trên có thể xảy ra.

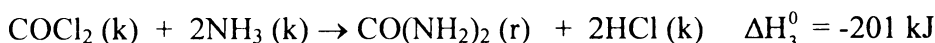
8. Tính nhiệt tạo thành chuẩn (ở 25^0C) của phản ứng sau:


$$CO(NH_2)_2\,(r) + H_2O\,(l) \rightarrow CO_2\,(k) + 2NH_3\,(k)$$

Biết ở cùng điều kiện đó:


$$CO\,(k) + H_2O\,(h) \rightarrow CO_2\,(k) + H_2\,(k) \qquad \Delta H^0_1 = -41{,}13 \text{ kJ}$$


$$CO\,(k) + Cl_2\,(k) \rightarrow COCl_2\,(k) \qquad \Delta H^0_2 = -112{,}5 \text{ kJ}$$


$$COCl_2\,(k) + 2NH_3\,(k) \rightarrow CO(NH_2)_2\,(r) + 2HCl\,(k) \qquad \Delta H^0_3 = -201 \text{ kJ}$$

Nhiệt tạo thành HCl (k) là $\Delta H^0_4 = -92{,}3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Nhiệt hóa hơi H_2O (298K) là $\Delta H^0_5 = -44{,}01 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

9. Cho các số liệu sau:

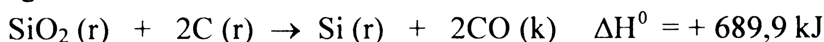
Chất	C_2H_5OH (h)	C_2H_4 (k)	H_2O (h)
ΔG^0_{298} (kJ.mol^{-1})	-168,6	68,12	-228,59
S^0_{298} ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	282,0	219,45	188,72

Với phương trình hóa học: $C_2H_4\,(k) + H_2O\,(h) \rightleftarrows C_2H_5OH\,(h)$

a) Hỏi ở 25^0C phản ứng trên xảy ra theo chiều nào?

b) Phản ứng trên tỏa nhiệt hay thu nhiệt ?

10. Cho phản ứng:


$$SiO_2\,(r) + 2C\,(r) \rightarrow Si\,(r) + 2CO\,(k) \qquad \Delta H^0 = +689{,}9 \text{ kJ}$$

a) Tính nhiệt tạo thành chuẩn SiO_2. Biết nhiệt tạo thành chuẩn của CO là -110,5 kJ.mol^{-1}.

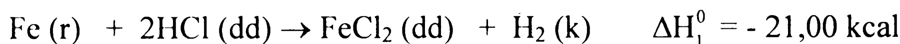
b) Tính entropi của phản ứng trên (ΔS^0), biết:

Chất	C	CO	Si	SiO_2
Entropi chuẩn (S^0) $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	5,7	197,6	18,8	41,8

c) Tính thế đẳng áp chuẩn (ΔG^0) của phản ứng trên ở 25^0C.

d) Hãy xác định nhiệt độ tối thiểu để phản ứng trên xảy ra. Biết ΔH^0, ΔS^0 của phản ứng trên không phụ thuộc vào nhiệt độ.

11. Tính nhiệt tạo thành tiêu chuẩn của $FeCl_2$ (r) biết:


$$Fe\,(r) + 2HCl\,(dd) \rightarrow FeCl_2\,(dd) + H_2\,(k) \qquad \Delta H^0_1 = -21{,}00 \text{ kcal}$$

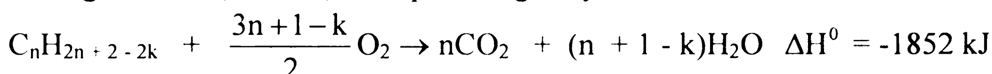

$$FeCl_2 + aq \rightarrow FeCl_2\,(dd) \qquad \Delta H^0_2 = -19{,}50 \text{ kcal}$$


$$HCl\,(k) + aq \rightarrow HCl\,(dd) \qquad \Delta H^0_3 = -17{,}50 \text{ kcal}$$


$$H_2\,(k) + Cl_2\,(k) \rightarrow 2HCl\,(k) \qquad \Delta H^0_4 = -44{,}48 \text{ kcal}$$

Kí hiệu aq để chỉ một lượng nước đủ lớn.

12. X là hiđrocacbon mạch hở phân tử chỉ chứa liên kết đơn hoặc liên kết đôi. Phương trình nhiệt hóa học của phản ứng cháy của X như sau:

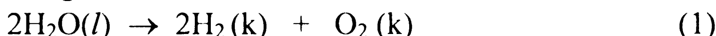


$$C_nH_{2n+2-2k} + \frac{3n+1-k}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1-k)H_2O \quad \Delta H^0 = -1852 \text{ kJ}$$

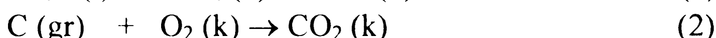
Trong đó n là số nguyên tử cacbon và k là số liên kết đôi C=C trong X. Xác định công thức cấu tạo của X biết rằng năng lượng các liên kết như sau:

Liên kết	O=O	H-O	C-H	C=O	C=C	C-C
Năng lượng liên kết ($kJ.mol^{-1}$)	498	467	413	799	611	414

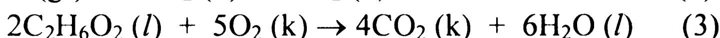
13. Cho phản ứng hóa học:



$2H_2O(l) \rightarrow 2H_2(k) + O_2(k)$ (1)



$C(gr) + O_2(k) \rightarrow CO_2(k)$ (2)



$2C_2H_6O_2(l) + 5O_2(k) \rightarrow 4CO_2(k) + 6H_2O(l)$ (3)

Ở 300K ta có:

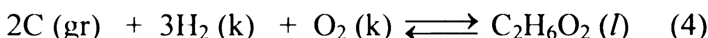
Phản ứng	ΔH^0 (kJ)	ΔG^0 (kJ)
(1)	571,155	473,928
(2)	-393,129	-394,007
(3)	-2286,293	-2353,089

Còn có:

Chất	C (gr)	H_2 (k)	O_2 (k)	C_2H_6O (*l*)
C_p ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	8,527	28,591	29,176	148,181

Nhiệt dung trong bình đó hằng định trong khoảng từ 280K đến 370K.

Với phản ứng:



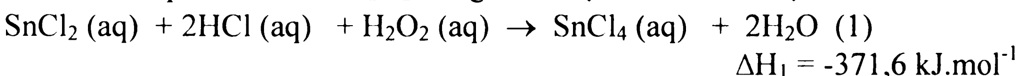
$$2C(gr) + 3H_2(k) + O_2(k) \rightleftarrows C_2H_6O_2(l) \quad (4)$$

Hãy:

a) Tính ΔU_4^0 và ΔG_4^0 tại 300K.

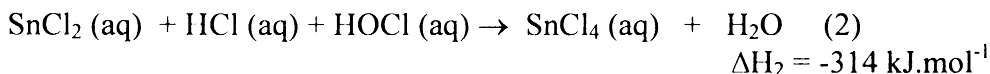
b) Tìm phương trình biểu thị ΔH_4^0 là hàm của nhiệt độ và cho biết phương trình này được áp dụng trong khoảng nhiệt độ nào?

14. Tính entanpi hình thành H_2O_2 trong nước dựa vào các dữ liệu sau:



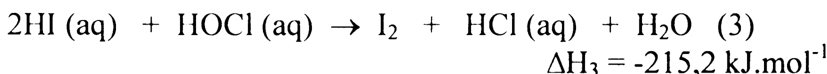
$SnCl_2(aq) + 2HCl(aq) + H_2O_2(aq) \rightarrow SnCl_4(aq) + 2H_2O$ (1)

$\Delta H_1 = -371,6\ kJ.mol^{-1}$



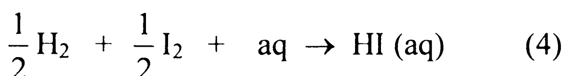
$SnCl_2(aq) + HCl(aq) + HOCl(aq) \rightarrow SnCl_4(aq) + H_2O$ (2)

$\Delta H_2 = -314\ kJ.mol^{-1}$

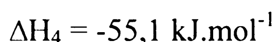


$2HI(aq) + HOCl(aq) \rightarrow I_2 + HCl(aq) + H_2O$ (3)

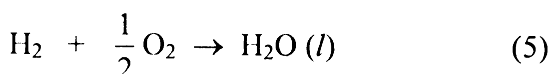
$\Delta H_3 = -215,2\ kJ.mol^{-1}$



$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2 + aq \rightarrow HI(aq)$ (4)



$\Delta H_4 = -55,1\ kJ.mol^{-1}$



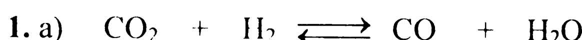
$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O\,(l) \qquad (5)$$

$\Delta H_5 = -286\ kJ.mol^{-1}$

15. Xác định nhiệt hình thành chuẩn ở 25^0C đối với propan ở điều kiện đẳng áp và đẳng tích biết:

- Nhiệt đốt cháy của propan là $-2220\ kJ.mol^{-1}$.
- Nhiệt hình thành của nước bằng $-286\ kJ.mol^{-1}$.
- Nhiệt hình thành của khí cacbonic là $-393{,}5\ kJ.mol^{-1}$

C. HƯỚNG DẪN GIẢI

1. a) 

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_{298(CO)} + \Delta H^0_{298(H_2O)} - [\Delta H^0_{298(CO_2)} + \Delta H^0_{298(H_2)}]$$

$$= -110{,}5 - 241{,}8 - (-393{,}5) = 41{,}2\ kJ$$

$$\Delta S^0_{298} = [S^0_{298(CO)} + S^0_{298(H_2O)}] - [S^0_{298(CO_2)} + S^0_{298(H_2)}]$$

$$= 197{,}9 + 188{,}7 - (213{,}6 + 131) = 42\ J$$

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} = 41200 - 298.42 = 28{,}684\ kJ$$

Vì $\Delta G^0_{298} > 0$ nên phản ứng không tự xảy ra theo chiều thuận ở 25^0C

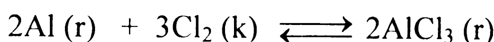
b) Ta có: $\dfrac{\Delta G^0_T}{T} = \dfrac{\Delta G^0_{298}}{298} + \dfrac{\Delta H^0(T-298)}{298T}$

Với $T = 1273^0K \Rightarrow \Delta G^0_{1273} = -12{,}66\ J < 0$ nên phản ứng tự xảy ra theo chiều thuận.

c) Để phản ứng bắt đầu xảy ra thì $\Delta G^0_T = \Delta H^0 - T\Delta S^0 < 0$

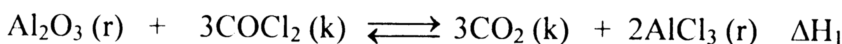
$$\Rightarrow T > \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{41200}{42} = 980{,}95^0K \Rightarrow t > 980{,}95 - 273 = 707{,}95^0C$$

2. Phương trình phản ứng:



$$2Al\,(r) + 3Cl_2\,(k) \rightleftarrows 2AlCl_3\,(r)$$

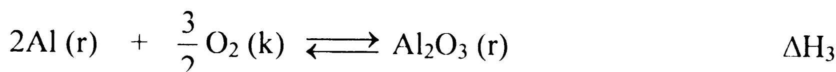
Ta có các quá trình sau:



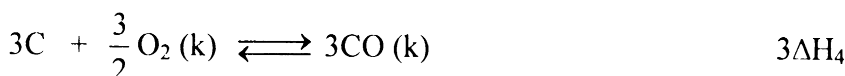
$$Al_2O_3\,(r) + 3COCl_2\,(k) \rightleftarrows 3CO_2\,(k) + 2AlCl_3\,(r) \qquad \Delta H_1$$



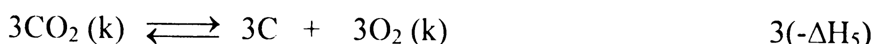
$$3CO\,(k) + 3Cl_2\,(k) \rightleftarrows 3COCl_2\,(k) \qquad 3\Delta H_2$$



$$2Al\,(r) + \frac{3}{2}O_2\,(k) \rightleftarrows Al_2O_3\,(r) \qquad \Delta H_3$$



$$3C + \frac{3}{2}O_2\,(k) \rightleftarrows 3CO\,(k) \qquad 3\Delta H_4$$



$$3CO_2\,(k) \rightleftarrows 3C + 3O_2\,(k) \qquad 3(-\Delta H_5)$$



$$2Al\,(r) + 3Cl_2\,(k) \rightleftarrows 2AlCl_3\,(r) \qquad 2\Delta H$$

$\Rightarrow 2\Delta H = \Delta H_1 + 3\Delta H_2 + \Delta H_3 + 3\Delta H_4 + 3(-\Delta H_5)$

$= -232,24 + 3(-112,40) + (-1668,20) + 3(-110,40) + 3(393,13)$

$= -1389,45$ kJ

Vậy, nhiệt hình thành 1 mol $AlCl_3$ là –694,725 kJ

3. Ta có:

ΔH^0_{298}(phản ứng) = -74,8 + (-241,8) - (-110,5 + 3.0) = - 206,1 kJ

ΔS^0_{298} (phản ứng) = 86,2 + 188,7 - (197,6 + 3.130,6) = -314,5 J

$\Rightarrow \Delta G^0_{298}$(phản ứng) = $\Delta H^0_{298} - 298\Delta S^0_{298}$ = 206100 - 298.(-314,5) = $299,821.10^3$ J

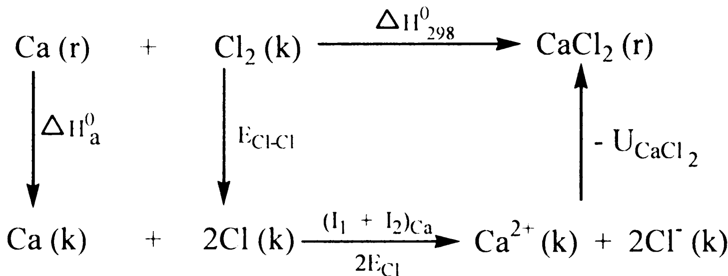
$$\Rightarrow \frac{\Delta G^0_{373}}{373} = \frac{\Delta G^0_{298}}{298} + \frac{\Delta H^0(373-298)}{298.373} = \frac{299,821}{298} + \frac{206,1(373-298)}{298.373}$$

$\Rightarrow \Delta G^0_{373}$ (phản ứng) = 427,15 kJ

a) Vì $\Delta G^0_{373} > 0$ nên phản ứng không tự xảy ra theo chiều thuận ở 373^0K.

b) Để phản ứng bắt đầu xảy ra thì $\Delta G^0_T = \Delta H^0 - T\Delta S^0 < 0$. Do $\Delta H^0 > 0$ và $\Delta S^0 <$ 0 nên $\Delta G^0_T > 0$ nên phản ứng không thể xảy ra theo chiều thuận ở bất kì nhiệt độ nào.

4. Chu trình Born - Haber:



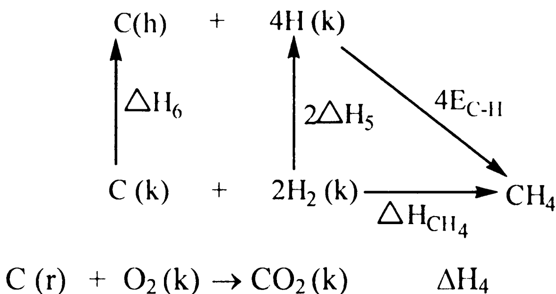
Áp dụng định luật Hess:

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_a + E_{Cl-Cl} + (I_1 + I_2)_{Ca} + 2E_{Cl} - U_{CaCl_2}$$

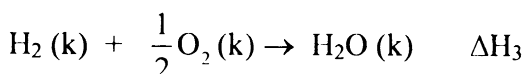
$$\Rightarrow U_{CaCl_2} = \Delta H^0_a + E_{Cl-Cl} + (I_1 + I_2)_{Ca} + 2E_{Cl} - \Delta H^0_{298}$$

$$= 192 + 243 + 1745 - 2.364 + 795 = 2247 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

5. • Tính năng lượng liên kết trung bình C-H



$C (r) + O_2 (k) \rightarrow CO_2 (k) \qquad \Delta H_4$



$$H_2\,(k) + \frac{1}{2}O_2\,(k) \rightarrow H_2O\,(k) \qquad \Delta H_3$$

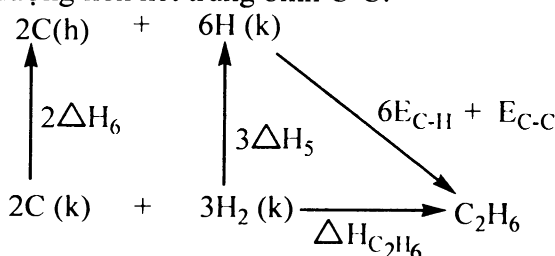


$$CO_2\,(k) + 2H_2O\,(h) \rightarrow CH_4\,(k) + 2O_2\,(k) \qquad -\Delta H_1$$

$$\Rightarrow \Delta H_{CH_4} = \Delta H_4 + 2\Delta H_3 - \Delta H_1 = -74,7\,kJ.mol^{-1}$$

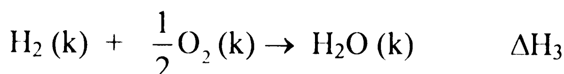
$$\Rightarrow E_{C-H} = \frac{\Delta H_{CH_4} - \Delta H_6 - 2\Delta H_5}{4} = -404,175\,kJ.mol^{-1}$$

- Tính năng lượng liên kết trung bình C-C:

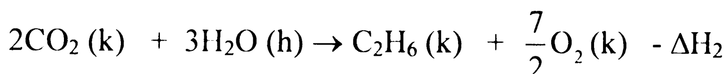




$$C\,(k) + O_2\,(k) \rightarrow CO_2\,(k) \qquad \Delta H_4$$



$$H_2\,(k) + \frac{1}{2}O_2\,(k) \rightarrow H_2O\,(k) \qquad \Delta H_3$$



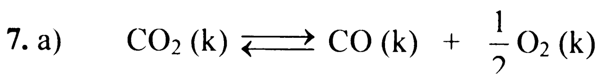
$$2CO_2\,(k) + 3H_2O\,(h) \rightarrow C_2H_6\,(k) + \frac{7}{2}O_2\,(k) \qquad -\Delta H_2$$

$$\Rightarrow \Delta H_{C_2H_6} = 2\Delta H_4 + 3\Delta H_3 - \Delta H_2 = -98,6\ kJ.mol^{-1}$$

$$\Rightarrow E_{C-C} = \Delta H_{C_2H_6} - 2\Delta H_6 - 3\Delta H_5 - 6E_{C-H} = -344,05\ kJ.mol^{-1}$$

6. *(bạn đọc tự giải)*

7. a)



$$CO_2\,(k) \rightleftharpoons CO\,(k) + \frac{1}{2}O_2\,(k)$$

ΔH^0_{298}(phản ứng) = ΔH^0_{298}(CO) - ΔH^0_{298}(CO_2) = -110,4 - (393,1) = 282,7 (kJ)

ΔS^0_{298} (phản ứng) = ΔS^0_{298}(CO) + $\frac{1}{2}\Delta S^0_{298}$($O_2$) - ΔS^0_{298}(CO_2) = 86,5 (J)

ΔG^0_{298} (phản ứng) = ΔH^0_{298}(phản ứng) - $T\Delta S^0_{298}$(phản ứng)

= $282,7.10^3 - 298.86,5 = 256,923$ (kJ)

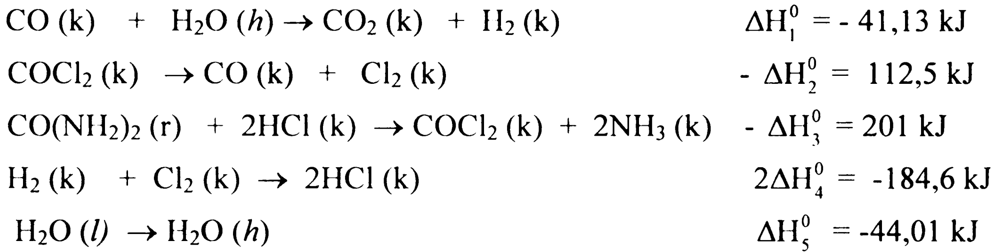
Vì $\Delta G^0_{298} > 0$ nên ở 25^0C phản ứng không xảy ra theo chiều thuận.

b) Để phản ứng xảy ra theo chiều thuận thì $\Delta G^0_{298} < 0 \Rightarrow \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} < 0$

$$\Rightarrow T > \frac{\Delta H^0_{298}}{\Delta S^0_{298}} = \frac{282,7.10^3}{86,5} \Rightarrow T > 3268,2K$$

Vậy ở nhiệt độ lớn hơn $2995,2^0C$ thì phản ứng tự diễn biến.

8.



$CO\ (k) + H_2O\ (h) \rightarrow CO_2\ (k) + H_2\ (k)$ $\Delta H_1^0 = -41,13\ kJ$

$COCl_2\ (k) \rightarrow CO\ (k) + Cl_2\ (k)$ $-\Delta H_2^0 = 112,5\ kJ$

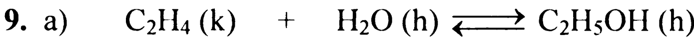
$CO(NH_2)_2\ (r) + 2HCl\ (k) \rightarrow COCl_2\ (k) + 2NH_3\ (k)$ $-\Delta H_3^0 = 201\ kJ$

$H_2\ (k) + Cl_2\ (k) \rightarrow 2HCl\ (k)$ $2\Delta H_4^0 = -184,6\ kJ$

$H_2O\ (l) \rightarrow H_2O\ (h)$ $\Delta H_5^0 = -44,01\ kJ$

$CO(NH_2)_2\ (r) + H_2O\ (l) \rightarrow CO_2\ (k) + 2NH_3\ (k)$ ΔH_{298}^0

$\Rightarrow \Delta H_{298}^0 = \Delta H_1^0 - (\Delta H_2^0 + \Delta H_3^0) + 2\Delta H_4^0 + \Delta H_5^0 = 43,76\ kJ$



9. a) $C_2H_4\ (k) + H_2O\ (h) \rightleftarrows C_2H_5OH\ (h)$

Ta có:

$$\Delta G_{298}^0 (\text{phản ứng}) = \Delta G_{298(C_2H_5OH)}^0 - (\Delta G_{298(C_2H_4)}^0 + \Delta G_{298(H_2O)}^0)$$

$$= -168,6 - (68,12 - 228,59) = -8,13\ kJ$$

Vì ΔG_{298}^0 (phản ứng) < 0 nên phản ứng xảy ra theo chiều thuận.

b)

$$\Delta S_{298}^0 \ (\text{phản ứng}) = S_{298(C_2H_5OH)}^0 - S_{298(C_2H_4)}^0 - S_{298(H_2O)}^0$$

$$= 282,0 - (188,72 + 219,45) = -126,17\ J.K^{-1}$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$$

$$\Rightarrow \Delta H_{298}^0 \ (\text{phản ứng}) = \Delta G_{298}^0 \ (\text{phản ứng}) + T\Delta S_{298}^0 (\text{phản ứng})$$

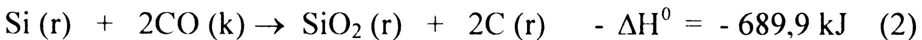
$$= -8130 + 298.(-126,17) = -45728,66\ J < 0$$

$\Rightarrow$ Đó là phản ứng tỏa nhiệt.

10. a) Ta có:



$2C\ (r) + O_2\ (k) \rightarrow 2CO\ (k)$ $2\Delta H_1^0 = -221\ kJ$ (1)



$Si\ (r) + 2CO\ (k) \rightarrow SiO_2\ (r) + 2C\ (r)$ $-\Delta H^0 = -689,9\ kJ$ (2)



$Si\ (r) + O_2\ (k) \rightarrow SiO_2\ (r)$ $\Delta H_2^0 = 2\Delta H_1^0 - \Delta H^0 = -221 - 689,9 = -910,9\ kJ$

b) Ta có:

$$\Delta S^0 = 2S_{CO}^0 + S_{Si}^0 - (S_{SiO_2}^0 + 2S_C^0) = 2.197,6 + 18,8 - (41,8 + 2.5,7) = 360,8\ J.K^{-1}$$

c) Áp dụng công thức:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \Rightarrow \Delta G_{298}^0 = 689,9.10^3 - 298.360,8 = 582,4.10^3\ J$$

d) Phản ứng trên xảy ra khi $\Delta G^0 < 0 \Rightarrow \Delta H^0 - T\Delta S^0 < 0$

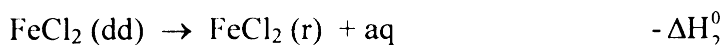
$$\Rightarrow T > \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{689,9.10^3}{360,8} = 1912K$$

Vậy ở nhiệt độ từ 1639^0C trở lên thì phản ứng xảy ra.

11. Ta có các quá trình:



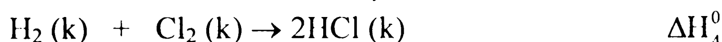
$Fe\,(r) + 2HCl\,(dd) \rightarrow FeCl_2\,(dd) + H_2\,(k) \qquad \Delta H_1^0$



$FeCl_2\,(dd) \rightarrow FeCl_2\,(r) + aq \qquad -\Delta H_2^0$



$2HCl\,(k) + aq \rightarrow 2HCl\,(dd) \qquad 2\Delta H_3^0$



$H_2\,(k) + Cl_2\,(k) \rightarrow 2HCl\,(k) \qquad \Delta H_4^0$



$Fe\,(r) + Cl_2\,(k) \rightarrow FeCl_2\,(r) \qquad \Delta H^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 + 2\Delta H_3^0 + \Delta H_4^0$

$\Rightarrow \Delta H^0 = -21,00 + 19,50 + 2.(-17,50) - 44,48 = -80,98$ kcal

Vậy nhiệt tạo thành tiêu chuẩn của $FeCl_2$ (r) là - 80,98 kcal.

12. Ta có:

$$\Delta H^0 = (n-1-k)E_{C-C} + kE_{C=C} + (2n+2-2k)E_{C-H} + \frac{3n+1-k}{2}E_{O=O} - 2nE_{C=O}$$

$$-2(n+1-k)E_{O-H} = -1852$$

$\Rightarrow 545n = 1579 + 56k$

Vì $0 \le k \le n-1 \Rightarrow \dfrac{1579}{545} \leqslant n \leqslant \dfrac{1523}{489} \Rightarrow 2,897 \leqslant n \leqslant 3,115 \Rightarrow n = 3 \Rightarrow k = 1$

Công thức cấu tạo của X là CH_3-CH=CH_2.

13.

a) Để thu được phản ứng :



$$2C\,(gr) + 3H_2\,(k) + O_2\,(k) \rightleftarrows C_2H_6O_2\,(l)$$

Ta có:

$$(4) = \left[-(1).\frac{3}{2}\right] + [(2).2] + [-(3).\frac{1}{2}]$$

a) Nên:

$$\Delta H_4^0 = -\frac{3}{2}\Delta H_1^0 + 2\Delta H_2^0 + (-\frac{1}{2})\Delta H_3^0 = -499,844\,kJ$$

Coi các chất khí là lí tưởng, ta có: $Q_p = \Delta H = \Delta U + P\Delta V$

Mà $P\Delta V = \Delta nRT \Rightarrow \Delta U_4^0 = \Delta H_4^0 - P\Delta V$

$= \Delta H_4^0 - \Delta nRT = -499.844 + 4.8.314^{-3}.300 = -489.8672$ kJ

Mặt khác:

$$\Delta G_4^0 = -\frac{3}{2}\Delta G_1^0 + 2\Delta G_2^0 + (-\frac{1}{2})\Delta G_3^0 = -322,3615\,kJ$$

b) Theo định luật Kirchhoff ta có:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_4^0 + \Delta C_p(T-300) \quad (*)$$

Mà: $\Delta C_p = \Delta C_{P(C_2H_6O_2)} - [2\Delta C_{P(C_{gr})} + 3\Delta C_{P(H_2(k))} + \Delta C_{P(O_2(k))}] = 16,178.10^{-3}$ kJ

Thay các giá trị ΔC_P và ΔH_4^0 vào (*) ta được:

$$\Delta H_T^0 = 16,178.10^{-3}T - 300.16,178.10^{-3} - 499,844 = 16,178.10^{-3}T - 504,6974$$

Phương trình trên chỉ áp dụng trong khoảng $280K \le T \le 370K$, ứng với sự hằng định của ΔC_P.

14.

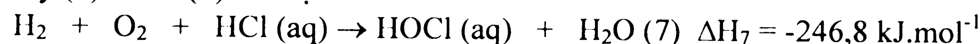
Ta vận dụng định luật Hess đối với phản ứng trong dung dịch nước.

Lấy (5)x2 - (4)x2 ta được:



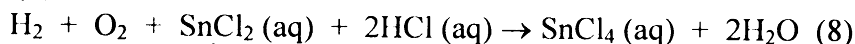
$$H_2 + O_2 + 2HI\,(aq) \rightarrow I_2 + 2H_2O \quad (6) \quad \Delta H_6 = -462\ kJ.mol^{-1}$$

Lấy (6) trừ đi (3) ta được:



$$H_2 + O_2 + HCl\,(aq) \rightarrow HOCl\,(aq) + H_2O \quad (7) \quad \Delta H_7 = -246,8\ kJ.mol^{-1}$$

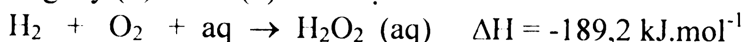
(2) + (7) cho ta:



$$H_2 + O_2 + SnCl_2\,(aq) + 2HCl\,(aq) \rightarrow SnCl_4\,(aq) + 2H_2O \quad (8)$$

$\Delta H_8 = -560,8\ kJ.mol^{-1}$

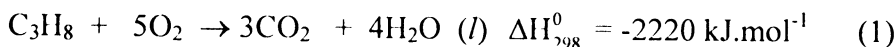
Cuối cùng lấy (8) trừ đi (1) thu được:



$$H_2 + O_2 + aq \rightarrow H_2O_2\ (aq) \qquad \Delta H = -189,2\ kJ.mol^{-1}$$

Vậy nhiệt hình thành dung dịch H_2O_2 trong nước là $-189,2\ kJ.mol^{-1}$.

15. Ta có:



$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O\ (l) \quad \Delta H_{298}^0 = -2220\ kJ.mol^{-1} \quad (1)$$

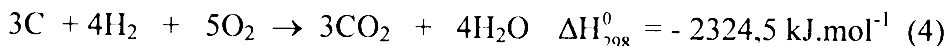


$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O\ (l) \quad \Delta H_{298}^0 = -286\ kJ.mol^{-1} \quad (2)$$



$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad \Delta H_{298}^0 = -393,5\ kJ.mol^{-1} \quad (3)$$

Lấy (2)x4 + (3)x3 ta được:



$$3C + 4H_2 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O \quad \Delta H_{298}^0 = -2324,5\ kJ.mol^{-1} \quad (4)$$

Lấy (4) - (1) cuối cùng ta được:



$$3C + 4H_2 \rightarrow C_3H_8 \quad \Delta H_{298}^0 = -104,5\ kJ.mol^{-1}$$

Vậy nhiệt hình thành chuẩn đẳng áp ở 25^0C của propan là - 104,5 kJ.

Nhiệt hình thành chuẩn đẳng tích ở 25^0C của propan được xác định theo phương trình:

$$\Delta U^0 = \Delta H^0 - \Delta nRT$$

Đối với sự hình thành propan:

$$\Delta n = 1 - 4 = -3$$

Vậy:

$$\Delta U_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 + 3.8,314.298.10^{-3} = -104,5 + 3.8,314.298.10^{-3} = -97\,kJ$$

CHUYÊN ĐỀ 6. **ĐỘNG HÓA HỌC**

A. LÍ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

1. Khái niệm về tốc độ phản ứng

Tốc độ của một phản ứng hóa học (thường kí hiệu là v) là độ biến thiên nồng độ của một trong các chất phản ứng hoặc sản phẩm trong một đơn vị thời gian.

Theo quy ước, nồng độ tính bằng mol/l, còn đơn vị thời gian có thể là giây (s), phút (ph), giờ (h),...

Trường hợp chung, tốc độ v là hàm của nồng độ và nhiệt độ, nghĩa là v = f (C, T). Khi T = const thì v = f(C).

2. Tốc độ trung bình của phản ứng

Xét biến thiên nồng độ ΔC trong khoảng thời gian Δt, ta có:

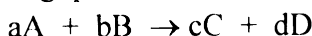
$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Dấu (+) ứng với chất tạo thành (sản phẩm), dấu (-) ứng với chất tham gia (chất đầu)

Giả sử có phản ứng: A + B → C + D, với tốc độ trung bình của phản ứng trong khoảng thời gian t_1 đến t_2 là $\bar{v}$. Như vậy tốc độ phản ứng được xác định theo biểu thức:

$$\bar{v} = -\frac{[A_2]-[A_1]}{t_2-t_1} = -\frac{[B_2]-[B_1]}{t_2-t_1} = \frac{[C_2]-[C_1]}{t_2-t_1} = \frac{[D_2]-[D_1]}{t_2-t_1}$$

Đối với phản ứng tổng quát:



$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

Muốn cho tốc độ phản ứng đơn giá (nghĩa là tính theo bất cứ chất nào: A, B, C hay D đều cho cùng một giá trị) thì độ biến thiên nồng độ phải chia cho hệ số tỉ lượng tương ứng, nghĩa là

$$\bar{v} = -\frac{1}{a}.\frac{[A_2]-[A_1]}{t_2-t_1} = -\frac{1}{b}.\frac{[B_2]-[B_1]}{t_2-t_1} = \frac{1}{c}.\frac{[C_2]-[C_1]}{t_2-t_1} = \frac{1}{d}.\frac{[D_2]-[D_1]}{t_2-t_1}$$

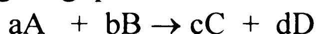
$$= -\frac{1}{a}.\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}.\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}.\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}.\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Tốc độ tức thời: Xét các đại lượng biến thiên trên đủ nhỏ, nghĩa là $v = \lim_{\Delta t \to 0} \bar{v}$

Lúc đó: $v = \pm \frac{dC}{dt}$

v được gọi là tốc độ tức thời của phản ứng.

Xét phản ứng tổng quát:



$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

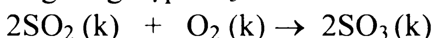
Tốc độ của phản ứng trên được xác định bằng một trong các đại lượng sau:

$$-\frac{dC_A}{dt};\ -\frac{dC_B}{dt};\ \frac{dC_C}{dt};\ \frac{dC_D}{dt}$$

Các đại lượng trên có thể khác nhau. Để tốc độ phản ứng đơn giá thì ta viết:

$$v = -\frac{1}{a}.\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b}.\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c}.\frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d}.\frac{dC_D}{dt}$$

Ví dụ: Xét phản ứng tổng hợp SO_3:



$$2SO_2\,(k) + O_2\,(k) \rightarrow 2SO_3\,(k)$$

- Tốc độ trung bình của phản ứng:

$$\bar{v} = -\frac{1}{2}.\frac{\Delta[SO_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}.\frac{\Delta[SO_3]}{\Delta t}$$

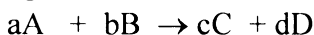
- Tốc độ tức thời của phản ứng:

$$v = -\frac{1}{2}.\frac{dC_{SO_2}}{dt} = \frac{dC_{O_2}}{dt} = \frac{1}{2}.\frac{dC_{SO_3}}{dt}$$

3. Hằng số tốc độ phản ứng

- Từ thực nghiệm, một quy luật được phát hiện là: *Tốc độ của một phản ứng tỉ lệ với tích số nồng độ tại thời điểm đang xét của các chất tham gia, mỗi nồng độ đó trong trường hợp đơn giản - có số mũ bằng đúng hệ số các chất trong phản ứng*. Đó là nội dung của định luật tác dụng khối lượng do hai nhà bác học Nauy là G.Guldberg và P.Waage đưa ra vào năm 1867.

Đối với phản ứng:



$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

Ta có:

$$v = kC_A^a C_B^b \quad (*)$$

Trong đó: C_A, C_B là nồng độ chất A và B tại thời điểm đang xét.

a, b là hệ số tương ứng của chất A, chất B trong phương trình phản ứng.

k là hằng số tốc độ của phản ứng; k càng lớn tốc độ phản ứng càng lớn. Hằng số k phụ thuộc vào bản chất của phản ứng, vào nhiệt độ, vào dung môi và vào chất xúc tác.

Biểu thức (*) được gọi là *phương trình động học của phản ứng hóa học*. Mỗi phản ứng hóa học có một phương trình động học tương ứng.

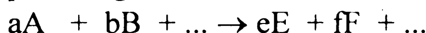
4. Bậc phản ứng. Một số phản ứng đơn giản

a) Bậc phản ứng

Bậc riêng phần của phản ứng là trị số riêng rẽ của từng số mũ a, b, ... trong phương trình động học.

Bậc toàn phần của một phản ứng là tổng các số mũ của các chất trong phương trình động học của phản ứng đó.

Giả sử có phản ứng:



$$aA + bB + ... \rightarrow eE + fF + ...$$

Tốc độ phản ứng được xác định theo biểu thức:

$$v = kC_A^x C_B^y ...$$

Trong đó x là bậc phản ứng đối với A, y là bậc phản ứng đối với B, tổng x + y là bậc toàn phần của phản ứng trên.

Bậc phản ứng thường là những số nguyên nhỏ (0, 1, 2, 3) nhưng cũng có thể là phân số. Thông thường ta gặp phản ứng bậc 1, bậc 2, bậc 3 và các số mũ x, y trùng với giá trị a, b nên tốc độ phản ứng trên được viết:

$$v = kC_A^a C_B^b ...$$

b) Một số loại phản ứng đơn giản

• Phản ứng một chiều bậc nhất



$$A \rightarrow \text{Sản phẩm} \qquad (4.1)$$

Ta có:

$$v = kC_A$$

Gọi a là nồng độ ban đầu của A tại thời điểm t = 0; nồng độ của A đã phản ứng sau thời gian dt là x. Khi đó:

$$C_A = a - x$$

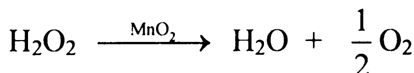
$$\Rightarrow v = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x) \qquad (4.2)$$

Biểu thức (2) là phương trình động học dưới dạng vi phân của phản ứng (1). Lấy tích phân không xác định hai vế biểu thức (2) ta được:

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x} \qquad (4.3)$$

Ví dụ 1: Cho chất xúc tác MnO_2 vào 100 ml dung dịch H_2O_2 0,05M, sau 60 giây thu được 33,6 ml khí O_2 (ở đktc). Hãy xác định hằng số tốc độ k của phản ứng.

Giải



$$H_2O_2 \xrightarrow{MnO_2} H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

Mol: 3.10^{-3} $\leftarrow$ $1,5.10^{-3}$

$\Rightarrow$ Nồng độ H_2O_2 đã mất đi trong khoảng thời gian 60 giây là

$$x = \frac{3.10^{-3}}{0,1} = 0,03\,M$$

Vậy: $k = \frac{1}{60}\ln\frac{0,05}{0,05-0,03} = 1,527.10^{-2}\,s^{-1}$

• Phản ứng một chiều bậc hai

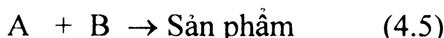
Có hai trường hợp về loại phản ứng này:

Trường hợp 1: Sơ đồ chung là



$$2A \rightarrow \text{Sản phẩm} \qquad (4.4)$$

Hoặc:


$$A + B \rightarrow \text{Sản phẩm} \qquad (4.5)$$

Với nồng độ ban đầu của A, B bằng nhau. Phương trình động học cho hai loại phản ứng trên là

$$v = -\frac{d(a\text{-}x)}{dt} = k(a\text{-}x)^2$$

Lấy tích phân hai vế ta được:

$$k = \frac{1}{t}.\frac{x}{a(a-x)} \qquad (4.6)$$

Trường hợp 2: Sơ đồ chung như (4.5) nhưng nồng độ ban đầu của A và B khác nhau. Phương trình động học là

$$k = \frac{t}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \qquad (4.7)$$

Trong đó a > b; a là nồng độ ban đầu của chất A; b là nồng độ ban đầu của chất B.

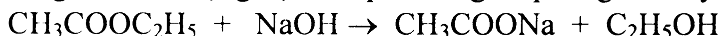
• Các loại phản ứng đơn giản khác

- Phản ứng bậc 0: Khi đó v = k
- Phản ứng bậc phân số như


$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$$

- Phản ứng bậc 3 trở lên ít gặp.

Ví dụ 2: Người ta nghiên cứu động học của phản ứng xà phòng hóa etyl axetat:


$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

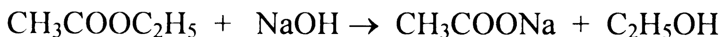
Nồng độ ban đầu của etyl axetat và NaOH đều bằng 0,05M. Phản ứng được theo dõi bằng cách lấy 10 ml dung dịch hỗn hợp phản ứng ở từng thời điểm t và chuẩn độ bằng V ml dung dịch HCl 0,01M. Kết quả như sau:

t (phút)	4	9	15	24	37	53
V (ml)	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5

Tính bậc của phản ứng, hằng số tốc độ phản ứng và chu kì bán hủy của phản ứng.

Giải

a)


$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

t = 0 0,05 0,05

t 0,05 - x 0,05 - x

Giả sử phản ứng trên là bậc 2. Ta có: $k = \frac{1}{t}.\frac{x}{a(a-x)} = \frac{1}{t}.\frac{x}{0{,}05(0{,}05-x)}$ (*)

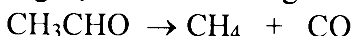
Theo phép chuẩn độ: 10(a-x) = 0,01V. Xác định được 0,05 - x tại thời điểm t, thay vào (*) ta tính được k. Kết quả k = const, nghĩa là giả thiết phản ứng bậc 2 là đúng.

$\Rightarrow$ k = 0,651 và $t_{1/2} \approx 30$ phút.

c) Phản ứng phức tạp

Khác với phản ứng đơn giản, phản ứng phức tạp diễn ra theo nhiều giai đoạn trung gian, do đó phương trình hóa học ở dạng tổng quát chỉ là sự tổ hợp của nhiều phản ứng trung gian vì vậy nó không biểu thị cơ chế phản ứng. Trong trường hợp này bậc và phân tử số không trùng nhau. Ta xét hai thí dụ sau:

Thí dụ 1: Sự nhiệt phân etanal (CH_3CHO) không tuân theo quy luật đơn giản về sự biến thiên nồng độ chất theo thời gian:



$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$$

Phương trình động học có dạng: $v = kC^{3/2}_{CH_3CHO}$

Bậc động học của phản ứng này là 3/2.

Thí dụ 2: Phản ứng iot hóa axeton là phản ứng bậc 1:



$$CH_3COCH_3 + I_2 \rightarrow CH_3COCH_2I + HI$$

$$v = kC_{CH_3COCH_3}$$

Đây là phản ứng phức tạp diễn ra theo hai giai đoạn:



Giai đoạn 1: $CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3COH{=}CH_2$ (1)



Giai đoạn 2: $CH_3COH{=}CH_2 + I_2 \rightarrow CH_3COCH_2I + HI$ (2)

Phản ứng (1) xảy ra chậm hơn nhiều so với phản ứng (2), do đó tốc độ phản ứng (1) quyết định tốc độ của phản ứng giữa axeton và I_2.

d) Thời gian bán hủy

Thời điểm để lượng ban đầu của chất phản ứng mất đi (hay còn lại) một nửa được gọi là thời gian bán hủy hay chu kì bán hủy. Kí hiệu: $t_{1/2}$ hay $T_{1/2}$.

5. Sơ lược về cơ chế phản ứng

Sự mô tả chi tiết quá trình biến đổi từ các chất tham gia thành các sản phẩm gọi là cơ chế phản ứng. Dưới đây ta xét một số trường hợp:

a) Các phản ứng một giai đoạn

- Phản ứng đơn phân tử:

Loại phản ứng này xảy ra do sự tự phân hủy chất hoặc tự thay đổi trật tự liên kết của các nguyên tử trong phân tử. Sơ đồ chung:



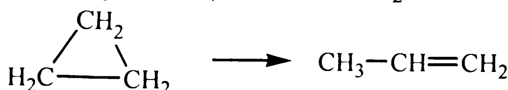
$$A \rightarrow B + C + ...$$

Đây là loại phản ứng bậc nhất, do đó tốc độ phản ứng: $v = kC_A$

Ví dụ:

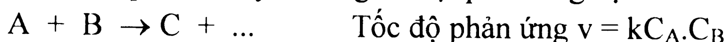


$$CH_3OCH_3 \rightarrow CH_4 + CO + H_2$$



- Phản ứng lưỡng (hai) phân tử:

Trong loại phản ứng này, chỉ có một giai đoạn, hai phân tử ban đầu va chạm với nhau tạo ra sản phẩm. Đây thường là loại phản ứng bậc 2. Sơ đồ tổng quát:

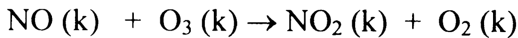


$A + B \rightarrow C + ...$ Tốc độ phản ứng $v = kC_A.C_B$

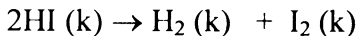


$A + A \rightarrow B + ...$ Tốc độ phản ứng $v = kC^2_A$

Ví dụ:



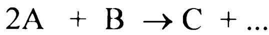
$$NO\,(k) + O_3\,(k) \rightarrow NO_2\,(k) + O_2\,(k)$$



$$2HI\,(k) \rightarrow H_2\,(k) + I_2\,(k)$$

- *Phản ứng tam (ba) phân tử:*

Là phản ứng xảy ra do sự va chạm đồng thời của ba phân tử. Số phản ứng loại này rất ít vì xác suất ba phân tử va chạm đồng thời rất nhỏ. Sơ đồ tổng quát:

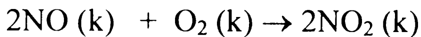


$$2A + B \rightarrow C + ...$$

Đây là phản ứng bậc 3 nên tốc độ phản ứng:

$$v = kC_A^2.C_B$$

Ví dụ:



$$2NO\,(k) + O_2\,(k) \rightarrow 2NO_2\,(k)$$

Đối với phản ứng từ tứ (bốn) phân tử trở lên rất hiếm gặp.

b) Các phản ứng nhiều giai đoạn

Trong phản ứng một giai đoạn, bậc phản ứng đối với từng chất đúng bằng hệ số tỉ lượng (số nguyên) trong phương trình hóa học.

Tuy nhiên, đối với rất nhiều phản ứng, bậc phản ứng và do đó tốc độ phản ứng không phù hợp với hệ số tỉ lượng, tức không tuân theo biểu thức định luật tác dụng khối lượng. Nguyên nhân là do phản ứng tổng cộng bao gồm nhiều giai đoạn. Tốc độ phản ứng được quyết định bởi tốc độ của giai đoạn chậm nhất.

Ví dụ: Xét phản ứng:



$$2N_2O_5\,(k) \rightarrow 4NO_2\,(k) + O_2\,(k)$$

Về hình thức đây là phản ứng bậc 2, nhưng thực nghiệm cho biết đây là phản ứng một chiều bậc nhất.

$$v = kC_{N_2O_5}$$

Điều này được giải thích như sau: Sự phân hủy N_2O_5 xảy ra theo ba giai đoạn:



$$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3 \qquad \text{(Chậm) (1)}$$



$$NO_2 + NO_3 \rightarrow NO + NO_2 + O_2 \qquad \text{(Nhanh) (2)}$$



$$NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2 \qquad \text{(Nhanh) (3)}$$

Mỗi giai đoạn trên còn được gọi là quá trình cơ sở. Tập hợp các giai đoạn xảy ra tạo thành cơ chế của phản ứng phân hủy N_2O_5. Trong cơ chế đó giai đoạn chậm nhất quyết định tốc độ quá trình. Giai đoạn (1) là chậm nhất nên tốc độ phản ứng $v = kC_{N_2O_5}$ như thực nghiệm đã xác định chứ không phải $v = kC_{N_2O_5}^2$.

6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng. Năng lượng hoạt động hóa

a) Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng. Phương trình Arêniuxơ

- Khi tăng nhiệt độ, tốc độ phản ứng tăng. Điều này được giải thích như sau: Khi nhiệt độ phản ứng tăng dẫn đến hai hệ quả sau:
  - Tốc độ chuyển động của các phân tử tăng, dẫn đến tần số va chạm giữa các phân tử chất phản ứng tăng.
  - Tần số va chạm có hiệu quả giữa các phân tử chất phản ứng tăng nhanh. Đây là yếu tố chính làm cho tốc độ phản ứng tăng nhanh theo nhiệt độ.

- Quy tắc Van Hốp: Ở khoảng nhiệt độ gần nhiệt độ phòng, khi tăng nhiệt độ thêm 10^0C thì tốc độ phản ứng tăng từ 2 đến 4 lần.

  Kí hiệu γ (đọc là gama) được gọi là hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng:

$$k' = k\gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

  Trong đó: k là tốc độ phản ứng ở nhiệt độ T_1

  k' là tốc độ phản ứng ở nhiệt độ T_2

- Phương trình Arêniuxơ:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Lấy logarit hai vế ta được:

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,303RT}$$

Trong đó:

A là thừa số Arêniuxơ, được đặc trưng cho mỗi phản ứng.

R là hằng số khí; R = 1,987 $cal.mol^{-1}.độ^{-1}$ hay R = 8,314 $J.mol^{-1}.độ^{-1}$.

e là cơ số logarit Nepe (e = 2,7183)

T là nhiệt độ Kenvin.

E_a là năng lượng hoạt động hóa.

b) Năng lượng hoạt động hóa (E_a)

Năng lượng dư so với năng lượng trung bình vốn có của tiểu phân tham gia phản ứng mà các tiểu phân này cần để cho phản ứng xảy ra được, gọi là năng lượng hoạt động hóa.

Ví dụ 1: Hòa tan 10^{-2} mol NaOH và 10^{-2} mol $CH_3COOC_2H_5$ vào 1 lít H_2O ở 27^0C.

a) Biết rằng phản ứng có bậc động học bằng 2 và 3/4 este đã bị phân hủy sau 2 giờ. Tính hằng số tốc độ và thời gian nửa phản ứng.

b) Khi nhiệt độ tăng từ 27^0C lên 127^0C, thì tốc độ phản ứng tăng lên gấp 4 lần. Tính thời gian nửa phản ứng tại 127^0C và năng lượng hoạt động hóa của phản ứng.

Giải

a) Đối với phản ứng bậc 2 có nồng độ ban đầu của các chất bằng nhau, ta có:

$$k = \frac{1}{t}.\frac{x}{a(a-x)}$$

Với a = 10^{-2} M và x = $0,75.10^{-2}$M thì

$$k = \frac{1}{2.60}.\frac{0,75}{10^{-2}.0,25} = 2,5\ mol^{-1}.l.phút^{-1}$$

Thời gian nửa phản ứng: $t_{1/2} = \frac{1}{ka} = \frac{1}{2,5.10^{-2}} = 40$ phút

b) Thời gian nửa phản ứng tại 127^0C:

$$t_{1/2} = \frac{1}{4.2,5.10^{-2}} = 10 \text{ phút}$$

Năng lượng hoạt động hóa:

$$\lg\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{2,303R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$$

$$\Rightarrow E_a = \frac{2,303RT_1T_2}{T_2 - T_1}.\lg\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{2,303.8,314.300.400}{100}.\lg4 = 13,833\,kJ$$

Ví dụ 2: Trong một phản ứng bậc nhất tiến hành ở 27^0C, nồng độ chất phản ứng giảm xuống một nửa sau 5000s. Ở 37^0C nồng độ giảm đi hai lần sau 1000s. Tính:

a) Hằng số tốc độ phản ứng ở 27^0C.

b) Thời gian để nồng độ giảm xuống còn 1/4 ở 37^0C.

c) Năng lượng hoạt động hóa của phản ứng.

Giải

a) Phản ứng bậc nhất nên:

$$k_{(27^0C)} = \frac{2,303\lg2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{5000} = 1,39.10^{-4}\,s^{-1}$$

b)

$$k_{(37^0C)} = \frac{2,303\lg2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{1000} = 6,93.10^{-4}\,s^{-1}$$

$$t_{1/4} = \frac{2,303\lg4}{k_{(37^0C)}} = 2000\,s$$

c)

$$\lg\frac{k_{(37^0C)}}{k_{(27^0C)}} = \frac{E_a}{2,303.8,314}(\frac{1}{300} - \frac{1}{310}) \Rightarrow E_a = 124\,kJ$$

Ví dụ 3: Khảo sát bằng thực nghiệm ở 25^0C phản ứng thủy phân metyl axetat với sự có mặt của HCl dư, nồng độ 0,05M. Thể tích dung dịch NaOH có nồng độ cố định dùng để trung hòa 20 ml hỗn hợp phản ứng theo thời gian như sau:

t (phút)	0	21	75	119	∞
$V_{\text{dung dịch NaOH}}$ (ml)	19,52	20,64	23,44	25,36	37,76

a) Viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra.

b) Chứng minh phản ứng thủy phân metyl axetat là phản ứng bậc 1. Tính hằng số tốc độ và thời gian nửa phản ứng.

Giải

a) Phương trình hóa học:



$CH_3COOCH_3 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + CH_3OH$ (1)



$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$ (2)



$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$ (3)

b) HCl chỉ đóng vai trò xúc tác cho phản ứng (1), nên khi chuẩn độ mẫu trích từ hỗn hợp phản ứng, thì thể tích dung dịch NaOH cần dùng tại thời điểm t một phần là để chuẩn độ HCl, một phần là để chuẩn độ CH_3COOH sinh ra.

$\Rightarrow$ V (t) = V (phản ứng với HCl) + V (phản ứng với CH_3COOH)

Trong đó: V (phản ứng với HCl) = const

Theo phương trình chuẩn độ, ta luôn có:

$$V\ (\text{phản ứng với } CH_3COOH) \approx C_{CH_3COOH}$$

$\Rightarrow$ V (∞) - V (t) = V (phản ứng với CH_3COOH ở ∞) - V (phản ứng với CH_3COOH ở t)

$\Rightarrow V(\infty) - V(t) \approx C_{CH_3COOH\ ở\ \infty} - C_{CH_3COOH\ ở\ t}$

Ta có: $C_{CH_3COOH\ ở\ \infty} = C_{CH_3COOCH_3\ ở\ t=0} \Rightarrow C_{CH_3COOH\ ở\ \infty} - C_{CH_3COOH\ ở\ t} = C_{CH_3COOCH_3\ ở\ t}$

Do đó: $V(\infty) - V(t) \approx C_{CH_3COOCH_3\ ở\ t}$

Từ đó suy ra, nếu phản ứng đã cho là bậc 1, ta có mối liên hệ:

$$\ln[V(\infty) - V(t)] = -kt + \ln[V(\infty) - V(0)]$$

Ta có bảng sau:

Thời gian (ph)	V (t)	V(∞) - V (t)	ln[V(∞) - V(t)]
0	19,52	18,24	1,903
21	20,64	17,12	2,840
75	23,44	14,32	2,662
119	25,36	12,4	2,518
∞	37,76		

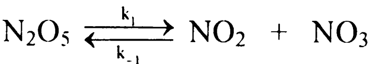
Từ đồ thị của $\ln(V_\infty - V_t)$ phụ thuộc t phải là đường thẳng với độ dốc chứng tỏ phản ứng là bậc nhất.

Từ đồ thị trên, hằng số tốc độ phản ứng là: $3,26.10^{-3} \pm 0,03.10^{-3}$ phút^{-1}

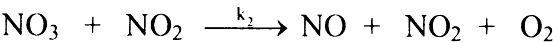
Do đó thời gian bán phản ứng là: $t_{1/2} = \ln\dfrac{2}{k} = 212 \pm 2$ phút

B. BÀI TẬP

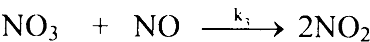
1. Phản ứng phân hủy N_2O_5 thành NO_2 và O_2 là phản ứng bậc nhất. Có thể chấp nhận cơ chế phản ứng sau đây không? Giải thích?



$$N_2O_5 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_2 + NO_3$$



$$NO_3 + NO_2 \xrightarrow{k_2} NO + NO_2 + O_2$$

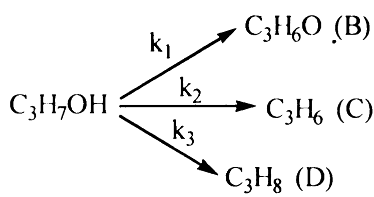


$$NO_3 + NO \xrightarrow{k_3} 2NO_2$$

2. Ở 590^0C khi có mặt V_2O_5 xúc tác, ancol isopropylic bị phân hủy theo phương trình động học bậc nhất:

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C}$$

trong đó k là hằng số tốc độ, t là thời gian, C_0 và C lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ ở thời điểm t của chất phản ứng.



Sau 5 giây đầu tiên, nồng độ các chất trong hỗn hợp phản ứng là C_A = 28,2 mmol/l; C_B = 7,8 mmol/l; C_C = 8,3 mmol/l; C_D = 1,8 mmol/l.

a) Tính nồng độ ban đầu của A.

b) Tính hằng số tốc độ k của quá trình phân hủy C_3H_7OH.

c) Tính thời điểm để 1/2 lượng chất A tham gia phản ứng.

d) Tính hằng số tốc độ k_1, k_2, k_3.

3. Cho phản ứng: $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ ở T^0K với các kết quả thực nghiệm:

	Thí nghiệm 1	Thí nghiệm 2	Thí nghiệm 3
Nồng độ N_2O_5 ($mol.l^{-1}$)	0,170	0,340	0,680
Tốc độ phân hủy ($mol.l^{-1}.s^{-1}$)	$1,39.10^{-3}$	$2,78.10^{-3}$	$5,55.10^{-3}$

a) Hãy viết biểu thức tốc độ phản ứng và xác định bậc phản ứng.

b) Biết năng lượng hoạt hóa của phản ứng là 24,74 $Kcal.mol^{-1}$ và ở 25^0C nồng độ N_2O_5 giảm đi một nửa sau 341,4 giây. Hãy tính nhiệt độ T.

4. Cho phản ứng: A + B $\rightarrow$ sản phẩm

Thực nghiệm cho biết ở 25^0C, người ta thu được kết quả như sau:

Thí nghiệm	Nồng độ ban đầu ($mol^{-1}.l^{-1}$)		Tốc độ ($mol.phút^{-1}.s^{-1}$)
	A	B	
1	0,25	0,25	$1,25.10^{-2}$
2	1,0	1,0	20.10^{-2}
3	0,25	0,5	$2,5.10^{-2}$

a) Tính hằng số tốc độ k của phản ứng trên và viết biểu thức tốc độ phản ứng. Cho biết bậc của phản ứng?

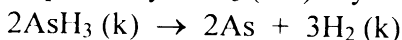
b) Ở nhiệt độ 35^0C phản ứng trên có hằng số tốc độ k' = 40.10^{-2} ($l.phút^{-1}.mol^{-1}$). Hãy tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng? Cho biết hằng số khí R = 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

5. Kết quả khảo sát động học của phản ứng: A + B $\rightarrow$ C + D như sau:

Thí nghiệm	C_A (mol/l)	C_B (mol/l)	Vận tốc (mol/l.phút)
Thí nghiệm 1	0,5	0,5	5.10^{-2}
Thí nghiệm 2	1,0	1,0	20.10^{-2}
Thí nghiệm 3	0,5	1,0	20.10^{-2}

a) Xác định bậc phản ứng và tính hằng số tốc độ của phản ứng.
b) Tính tốc độ của phản ứng khi $C_A = C_B = 0,2$ mol/l.
c) Tính thời gian cần thiết để phân nửa lượng chất (lấy ở câu b) phản ứng.

6. Ở 310^0C sự phân hủy AsH_3 (khí) xảy ra theo phản ứng:



$$2AsH_3\,(k) \rightarrow 2As + 3H_2\,(k)$$

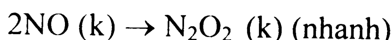
được theo dõi bằng sự biến thiên áp suất theo thời gian:

t (giờ)	0	5,5	6,5	8
P (mmHg)	733,32	805,78	818,11	835,34

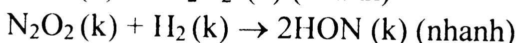
Hãy chứng minh phản ứng trên là phản ứng bậc 1 và tính hằng số tốc độ.

7. Phản ứng $2NO(k) + 2H_2\,(k) \rightarrow N_2\,(k) + 2H_2O\,(k)$ tuân theo quy luật động học thực nghiệm: $v = [NO]^2[H_2]$. Hai cơ chế được đề xuất cho phản ứng này:

Cơ chế 1:



$2NO\,(k) \rightarrow N_2O_2\,(k)$ (nhanh)



$N_2O_2\,(k) + H_2\,(k) \rightarrow 2HON\,(k)$ (nhanh)

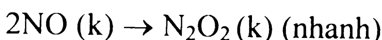


$HON\,(k) + H_2\,(k) \rightarrow HO\,(k) + HN\,(k)$ (chậm)

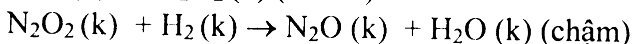


$HN\,(k) + HON\,(k) \rightarrow N_2\,(k) + H_2O\,(k)$ (nhanh)

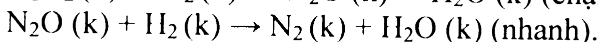
Cơ chế 2:



$2NO\,(k) \rightarrow N_2O_2\,(k)$ (nhanh)



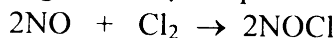
$N_2O_2\,(k) + H_2\,(k) \rightarrow N_2O\,(k) + H_2O\,(k)$ (chậm)



$N_2O\,(k) + H_2\,(k) \rightarrow N_2\,(k) + H_2O\,(k)$ (nhanh).

Cơ chế nào phù hợp với quy luật động học thực nghiệm? Tại sao?

8. Xác định bậc và hằng số tốc độ của phản ứng trong pha khí ở 300K:

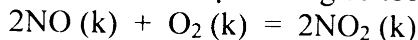


$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

Dựa vào các dữ kiện thực nghiệm sau đây:

Thí nghiệm	Nồng độ ban đầu mol/l		Tốc độ ba đầu mol/ls
	[NO]	$[Cl_2]$	
1	0,010	0,010	$1,2.10^{-4}$
2	0,010	0,020	$2,3.10^{-4}$
3	0,020	0,020	$9,6.10^{-4}$

9. Xác định bậc, biểu thức tốc độ và hằng số tốc độ của phản ứng

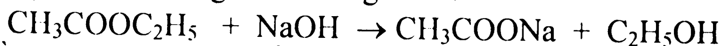


$$2NO\,(k) + O_2\,(k) = 2NO_2\,(k)$$

theo những dữ kiện thực nghiệm sau :

[NO] (mol/l)	$[O_2]$ (mol/l)	v (mol/l. s)
$1,0.10^{-4}$	$1,0.10^{-4}$	$2,8.10^{-6}$
$1,0.10^{-4}$	$3,0.10^{-4}$	$8,4.10^{-6}$
$2,0.10^{-4}$	$3,0.10^{-4}$	$3,4.10^{-5}$

10. Xét sự thủy phân este trong môi trường kiềm:



$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

Khi tăng nồng độ NaOH tăng gấp đôi, thì tốc độ ban đầu cũng tăng lên hai lần. Nhận xét này cũng được thấy khi tăng nồng độ của $CH_3COOC_2H_5$ hai lần.

a) Cho biết bậc của phản ứng và dạng phương trình động học.

b) Hòa tan 0,01 mol NaOH và 0,01 mol $CH_3COOC_2H_5$ vào 1 lít H_2O (thể tích không thay đổi). Sau 200 phút thì lượng este còn lại bằng $\frac{2}{5}$ lượng ban đầu.

Tính:
- Hằng số tốc độ.
- Thời gian bán hủy $t_{1/2}$.
- Thời gian để 99% este bị thủy phân.

11. Đối với phản ứng: $2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$ năng lượng hoạt hóa bằng 100 kJ/mol. Ở 350K hằng số tốc độ bằng 8.10^{-6} $mol^{-1}.l.s^{-1}$. Tính hằng số tốc độ ở 400K.

12. Cho phản ứng sau (ở 25^0C):



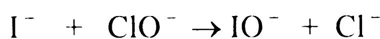
$$A + B \rightarrow C$$

Thực nghiệm thu được các số liệu sau:

Thí nghiệm	Nồng độ ban đầu			Thời gian (phút)	Nồng độ cuối C_A (M)
	C_A (M)	C_B (M)	C_C (M)		
1	0,1	0,05	0,00	25	0,0967
2	0,1	0,1	0,00	15	0,0961
3	0,2	0,1	0,00	7,5	0,1923

a) Xác định bậc của phản ứng theo A, theo B và bậc của phản ứng tổng cộng.
b) Xác định giá trị trung bình của hằng số tốc độ.

13. Cho phản ứng (xảy ra ở 25^0C):



$$I^- + ClO^- \rightarrow IO^- + Cl^-$$

Bậc phản ứng trên là bậc 2, hằng số tốc độ của phản ứng là 0,0606 (mol/l.s).

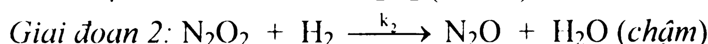
Lúc đầu: $[I^-] = [ClO^-] = 3,50.10^{-3}$M. Xác định $[I^-]$ và $[ClO^-]$ sau 300 giây.

14. Cho phản ứng: $2H_2 + 2NO \rightarrow N_2 + 2H_2O$

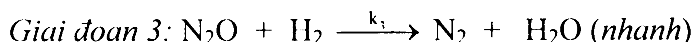
Phản ứng trên xảy ra theo cơ chế sau:



Giai đoạn 1: $2NO \xrightarrow{k_1} N_2O_2$ (*nhanh*)



Giai đoạn 2: $N_2O_2 + H_2 \xrightarrow{k_2} N_2O + H_2O$ (*chậm*)



Giai đoạn 3: $N_2O + H_2 \xrightarrow{k_3} N_2 + H_2O$ (*nhanh*)

Xác định phương trình tốc độ phù hợp với cơ chế của phản ứng trên.

15. Cho phản ứng: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

Kết quả thực nghiệm cho biết phản ứng trên có phương trình tốc độ là $v = k[NO][O_2]$. Hãy đề nghị cơ chế cho phản ứng trên.

16. Khảo sát bằng thực nghiệm ở 25^0C phản ứng thủy phân metyl axetat với sự có mặt của HCl dư, nồng độ 0,05M. Thể tích dung dịch NaOH có nồng độ cố định dùng để trung hòa 25 ml hỗn hợp phản ứng theo thời gian như sau:

t (phút)	0	21	75	119	∞
$V_{dung\ dịch\ NaOH}$ (ml)	24,4	25,8	29,3	31,7	47,2

a) Viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra.
b) Chứng minh phản ứng thủy phân metyl axetat là phản ứng bậc 1. Tính hằng số tốc độ phản ứng.

17. a) Thực nghiệm cho biết: sau 0,75 giây thì 30ml KOH 1M trung hoà vừa hết 30ml H_2SO_4 0,5M . Hãy xác định tốc độ của phản ứng đó theo lượng KOH: theo lượng H_2SO_4. Kết quả thu được ở mỗi trường hợp đó có hợp lí không ? Tại sao?

b) Hãy đưa ra các biểu thức cần thiết để chứng minh vai trò của hệ số các chất trong phương trình phản ứng khi xác định tốc độ phản ứng. (dùng phương trình $aA + bB \rightarrow dD + eE$ với giả thiết phương trình đó đủ đơn giản để dùng trong trường hợp này).

C. HƯỚNG DẪN GIẢI

1. Phản ứng: $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$

$$V_{\text{Phản ứng}} = \frac{d[O_2]}{dt} = k_2[NO_3][NO_2] \quad (1)$$

Đối với phân tử hoạt động như NO_3 ⇒ Nồng độ của nó có thể coi là rất nhỏ và ổn định ⇒ Tốc độ hình thành NO_3 = tốc độ phân hủy NO_3.

$$k_1[N_2O_5] = k_{-1}[NO_2][NO_3] + k_2[NO_3][NO_2] + k_3[NO_3][NO] \quad (2)$$

Xuất hiện NO là phần tử hoạt động ⇒ Tốc độ hình thành NO = tốc độ phân hủy NO.

$$k_2[NO_3][NO_2] = k_3[NO_3][NO] \quad (3)$$

$$(3) \Rightarrow [NO] = \frac{k_2[NO_2]}{k_3}$$

Kết hợp với (2) ta được: $[NO_3] = \dfrac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1}[NO_2] + 2k_2[NO_2]}$ (4)

Thay (4) vào (1), ta rút ra: $V_{\text{Phản ứng}} = \dfrac{k_1k_2[N_2O_5]}{k_{-1}+2k_2} = k[N_2O_5]$ với $k = \dfrac{k_1k_2}{k_{-1}+2k_2}$

Vậy phản ứng phân hủy N_2O_5 thành NO_2 và O_2 là phản ứng bậc nhất.

2. a) Ta có: $C_0 = 28,2 + 7,8 + 8,3 + 1,8 = 46,1$ mmol/l.

b) $k = \dfrac{1}{t}\ln\dfrac{C_0}{C} = \dfrac{1}{5}\ln\dfrac{46,1}{28,2} = 0,0983\,s^{-1}$.

c) $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k} = \dfrac{0,6932}{0,0983} = 7,052\,s$

d) Ta có hệ phương trình:

$$\begin{cases} k_1 + k_2 + k_3 = 0,0983 \\ \dfrac{k_1}{k_2} = \dfrac{7,8}{8,3} \\ \dfrac{k_1}{k_3} = \dfrac{7,8}{1,8} \end{cases}$$

Giải hệ trên ta được:

$k_1 = 0,0427; k_2 = 0,0454; k_3 = 9,855.10^{-3}$.

3. a) Dựa vào kết quả thực nghiệm, khi tăng nồng độ lên hai lần thì tốc độ phản ứng cũng tăng 2 lần ⇒ phản ứng thuộc loại bậc nhất. Biểu thức tốc độ phản ứng: $v = k[N_2O_5]$.

b) Hằng số tốc độ phản ứng ở thời điểm T là

$$k = \frac{1,39.10^{-3}}{0,170} = 8,17.10^{-3}\ s^{-1}$$

Ở 25^0C hằng số tốc độ phản ứng $= \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{341,4} = 2,03.10^{-3}\ s^{-1}$

Áp dụng công thức:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \Rightarrow \ln\frac{8,17.10^{-3}}{2,03.10^{-3}} = \frac{24740}{8,314}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)$$

⇒ T = 346,288K

4. a) Biểu thức tốc độ phản ứng: $v = kC_A^x C_B^y$

Thí nghiệm 2: $20.10^{-2} = k(1,0)^x.(1,0)^y \Rightarrow k = 20.10^{-2}$ (1)

Thí nghiệm 1: $1,25.10^{-2} = 20.10^{-2}.(0,25)^{x+y}$

$\Rightarrow x + y = 2$ (2)

Thí nghiệm 3: $2,5.10^{-2} = 20.10^{-2}.(0,5)^{2x+y} \Rightarrow 2x + y = 3$

(2)(3) ⇒ x = y = 1

Biểu thức động học của phản ứng: $v = 20.10^{-2}.[A].[B]$. Bậc của phản ứng là bậc 2.

b) Năng lượng hoạt hóa của phản ứng E_a

$$\ln\frac{k'}{k} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \Rightarrow E_a = \frac{298.308.8,314\ln\frac{40.10^{-2}}{20.10^{-2}}}{308 - 298} = 52,893\ (kJ/mol^{-1})$$

5. a) Bậc phản ứng và hằng số tốc độ: A + B → C + D

$v = kC_A^x C_B^y$

$v_1 = k(0,5)^x(0,5)^y = 5.10^{-2}$ (1)

$v_2 = k(1,0)^x(1,0)^y = 20.10^{-2}$ (2)

$v_3 = k(0,5)^x(1,0)^y = 20.10^{-2}$ (3)

$$(2)(3) \Rightarrow \frac{v_2}{v_3} = \frac{k(1,0)^x(1,0)^y}{k(0,5)^x(1,0)^y} = \frac{20.10^{-2}}{20.10^{-2}} \Rightarrow 2^x = 1 \Rightarrow x = 0$$

$$(1)(3) \Rightarrow \frac{v_3}{v_1} = \frac{k(0,5)^x(1,0)^y}{k(0,5)^x(0,5)^y} = \frac{20.10^{-2}}{5.10^{-2}} \Rightarrow 2^y = 4 \Rightarrow y = 2$$

$v = kC_A^x C_B^y \Rightarrow v = kC_B^2 \Rightarrow$ Đây là phản ứng bậc 2

Thay x,y vào (1): $v_1 = k(0,5)^0(0,5)^2 = 5.10^{-2} \Rightarrow k = 0,2\ mol^{-1}.l.phút^{-1}$

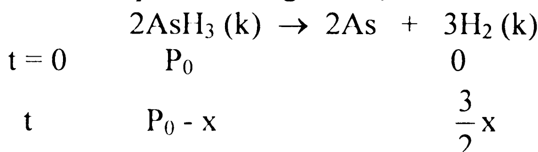
b) Tốc độ phản ứng:

$$v = kC_B^2 = 0,2(0,2)^2 = 8.10^{-3}\ \text{mol}/l.\text{phút}$$

c) Vì đây là phản ứng bậc 2 nên:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_B} = \frac{1}{0,2.0,2} = 25\ \text{phút}$$

6. Gọi P_0 là áp suất ban đầu của AsH_3, $P_0 - x$ là áp suất riêng phần của AsH_3 ở thời điểm t, P là áp suất chung của hệ ở thời điểm t. Ta có:



$$2AsH_3\ (k) \rightarrow 2As + 3H_2\ (k)$$

	$2AsH_3$ (k)	$3H_2$ (k)
t = 0	P_0	0
t	$P_0 - x$	$\frac{3}{2}x$

Suy ra: $P = P_0 - x + \frac{3}{2}x = P_0 + 0,5x \Rightarrow x = 2(P - P_0)$

$\Rightarrow P_0 - x = 3P_0 - 2P$

Giả sử phản ứng trên là phản ứng bậc 1 $\Rightarrow$ Biểu thức tốc độ phản ứng có dạng:

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{P_0}{P_0 - x} = \frac{1}{t}\ln\frac{P_0}{3P_0 - 2P}$$

Với t = 5,5 giờ $\Rightarrow k_1 = \frac{1}{5,5}\ln\frac{733,32}{3.733,32-2.805,78} = 0,04\ \text{giờ}^{-1}$

Với t = 6,5 giờ $\Rightarrow k_2 = \frac{1}{6,5}\ln\frac{733,32}{3.733,32-2.818,11} = 0,04045\ \text{giờ}^{-1}$

Với t = 8 giờ $\Rightarrow k_3 = \frac{1}{8}\ln\frac{733,32}{3.733,32-2.835,34} = 0,04076\ \text{giờ}$

Vì $k_1 \approx k_2 \approx k_3$ nên đây là phản ứng bậc 1.

Hằng số tốc độ: $k = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{3} = 0,0404\ \text{giờ}$

7. Phản ứng $2NO(k) + 2H_2\ (k) \rightarrow N_2\ (k) + 2H_2O\ (k)$ tuân theo quy luật động học thực nghiệm: $v = [NO]^2[H_2]$.

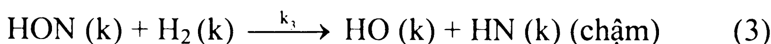
Cơ chế 1:



$2NO\ (k) \xrightarrow{k_1} N_2O_2\ (k)$ (nhanh) (1)



$N_2O_2\ (k) + H_2\ (k) \xrightarrow{k_2} 2HON\ (k)$ (nhanh) (2)



$HON\ (k) + H_2\ (k) \xrightarrow{k_3} HO\ (k) + HN\ (k)$ (chậm) (3)



$HN\ (k) + HON\ (k) \xrightarrow{k_4} N_2\ (k) + H_2O\ (k)$ (nhanh) (4)

Chấp nhận gần đúng rằng giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn chậm nhất.

Trong cơ chế đã cho, giai đoạn 3 chậm, quyết định tốc độ phản ứng, nên:

$$v = k_3[HON][H_2] \quad (5)$$

Khi nồng độ các sản phẩm trung gian đạt trạng thái dừng:

$$\frac{d[N_2O_2]}{dt} = \frac{1}{2}k_1[NO]^2 - k_2[H_2][N_2O_2] = 0 \quad (6)$$

$$\Rightarrow [N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{2k_2[H_2]} \quad (7)$$

$$\frac{d[HON]}{dt} = 2k_2[H_2][N_2O_2] - k_3[HON][H_2] - k_4[HON][HN] = 0 \quad (8)$$

$$\frac{d[HN]}{dt} = k_3[HON][H_2] - k_4[HON][HN] = 0 \quad (9)$$

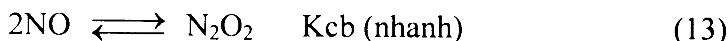
Lấy (8) trừ (9) và biến đổi đơn giản ta có: $[HON] = \frac{k_2[N_2O_2]}{k_3}$ (10)

Thay (7) vào (10) ta rút ra: $[HON] = \frac{k_1[NO]^2}{2k_3[H_2]}$ (11)

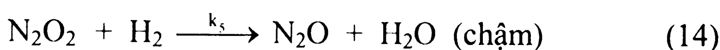
Thay (11) vào (5) thu được: $v = \frac{k_1[NO]^2}{2} = \frac{1}{2}k_1[NO]^2$ (12)

Kết quả này không phù hợp với định luật tốc độ thực nghiệm. Cơ chế 1 không có khả năng.

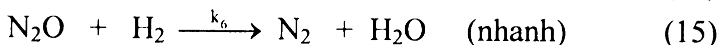
Cơ chế 2:



$2NO \rightleftharpoons N_2O_2$ Kcb (nhanh) (13)



$N_2O_2 + H_2 \xrightarrow{k_5} N_2O + H_2O$ (chậm) (14)



$N_2O + H_2 \xrightarrow{k_6} N_2 + H_2O$ (nhanh) (15)

Tốc độ phản ứng được quyết định bởi (14), nên: $v = k_5[N_2O_2].[H_2]$ (16)

Dựa vào cân bằng $2NO \rightleftharpoons N_2O_2$, rút ra: $[N_2O_2] = Kcb.[NO]^2$ (18)

Thay (16) vào (15) thu được: $v = K_{cb}.k_5[NO]^2.[H_2] = k[NO]^2.[H_2]$.

Kết luận: Cơ chế 2 cho phép rút ra biểu thức của định luật tốc độ thực nghiệm. Cơ chế này là có khả năng.

8. Một cách tổng quát tốc độ phản ứng được viết: $v = k[NO]^x[Cl_2]^y$ với x và y là các bậc riêng phần đối với NO và Cl_2 phải xác định. Từ kết quả thực nghiệm ta thấy khi nồng độ NO không đổi, tốc độ phản ứng tăng gấp đôi và nồng độ Cl_2 tăng gấp đôi. Vậy tốc độ tỉ lệ với $[Cl_2]$ là y = 1. Mặt khác khi nồng độ Cl_2 được giữ không đổi và [NO] tăng gấp đôi (thí nghiệm 2 và 3) thì tốc độ tăng lên gấp 4 lần như thế tốc độ tỉ lệ với $[NO]^2$ và x = 2. Tóm lại:

$$v = [NO]^2[Cl_2]$$

Bậc toàn phần là 3 và hằng số tốc độ:

$$k = \frac{v}{[NO]^2[Cl_2]} = \frac{1,2.10^{-4}}{(0,010)^2.(0,010)} = 1,2.10^2\ mol^{-2}.l^2.s^{-1}$$

9. Biểu thức tốc độ phản ứng tổng quát của phản ứng đã cho có dạng :

$$v = k[NO]^x [O_2]^y$$

Xác định bậc phản ứng :

Trước hết xác định bậc phản ứng theo các chất phản ứng dựa trên nguyên tắc xét sự biến đổi nồng độ của chất khảo sát trong sự cố định nồng độ của các chất còn lại.

*Theo O_2 : Ta có: $\dfrac{v_2}{v_1} = \dfrac{k[NO]_2^x[O_2]_2^y}{k[NO]_1^x[O_2]_1^y} = \dfrac{k(1{,}0.10^{-4})^x(3{,}0.10^{-4})^y}{k(1{,}0.10^{-4})^x(1{,}0.10^{-4})^y} = \left(\dfrac{3{,}0.10^{-4}}{1{,}0.10^{-4}}\right)^y$

Thay các giá trị tương ứng của v ta được :

$$\frac{8{,}4.10^{-6}}{2{,}8.10^{-6}} = \left(\frac{3{,}0.10^{-4}}{1{,}0.10^{-4}}\right)^y \Rightarrow 3 = 3^y \Rightarrow y = 1$$

*Theo NO : Tương tự như trên ta có :

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{k[NO]_3^x[O_2]_3^y}{k[NO]_2^x[O_2]_2^y} = \frac{k(2{,}0.10^{-4})^x(3{,}0.10^{-4})^y}{k(1{,}0.10^{-4})^x(3{,}0.10^{-4})^y} = \left(\frac{2{,}0.10^{-4}}{1{,}0.10^{-4}}\right)^x$$

Thay các giá trị tương ứng của v ta được :

$$\frac{3{,}4.10^{-5}}{8{,}4.10^{-6}} = \left(\frac{2{,}0.10^{-4}}{1{,}0.10^{-4}}\right)^x \Rightarrow 4 = 2^2 \Rightarrow x = 2$$

Vậy bậc của phản ứng theo NO là 2, nhưng theo O_2 là 1 và bậc tổng cộng của phản ứng là 3.

Từ đây ta có biểu thức tốc độ phản ứng : $v = k[NO]^2 [O_2]$.

Tính hằng số tốc độ phản ứng ; Ta có :

$$2{,}8.10^{-6}\ mol/l.s = k(1{,}0.10^{-4}\ mol/l)^2\ (1{,}0.10^{-4}\ mol/l)$$

$$\Rightarrow k = 2{,}8.10^6\ l^2 / mol^2.s$$

10.

a) Theo đề ra ⇒ Bậc riêng phần đối với NaOH và $CH_3COOC_2H_5$ là 1 ⇒ Bậc toàn phần của phản ứng bằng 2.

$$v = k[NaOH][CH_3COOC_2H_5]$$

b) Do nồng độ ban đầu của hai chất đều bằng 0,01M nên phương trình động học cho phản ứng trên là

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^2$$

Lấy tích phân hai vế ta được:

$$kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \Rightarrow k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right) = \frac{1}{200}\left(\frac{1}{0{,}4.10^{-2}} - \frac{1}{10^{-2}}\right) = 0{,}75\ mol^{-1}.l.phút^{-1}$$

- Thời gian bán hủy:

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} = \frac{1}{0{,}75.0{,}01} = 133{,}33\ phút$$

- Thời gian để 99% este bị thủy phân:

$$t = \frac{1}{k}(\frac{1}{0,01a} - \frac{1}{a}) = \frac{1}{0,75}(\frac{1}{0,01.0,01} - \frac{1}{0,01}) = 13200 \text{ phút}$$

11. Từ công thức:

$$\lg\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{2,303R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}) \Rightarrow \lg\frac{k_{400}}{8.10^{-6}} = \frac{10^5}{2,303.8,314}(\frac{1}{350} - \frac{1}{400})$$

$\Rightarrow k_{400} = 5,9.10^{-4}\ mol^{-1}.l.s^{-1}$.

12.

a) Ta có:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} \approx -\frac{\Delta C_A}{\Delta t}$$

Suy ra:

$$v_1 = \frac{0,1 - 0,0967}{25} = 1,32.10^{-4} \text{ (mol/phút)}$$

$$v_2 = \frac{0,1 - 0,0961}{15} = 2,6.10^{-4} \text{ (mol/phút)}$$

$$v_3 = \frac{0,2 - 0,1923}{7,5} = 1,026.10^{-3} \text{ (mol/phút)}$$

Mặt khác: $v_{\text{phản ứng}} = kC_A^x C_B^y$

$$\Rightarrow \frac{v_2}{v_1} \approx 2 = (\frac{0,1}{0,05})^y = 2^y \Rightarrow y = 1$$

$$\Rightarrow \frac{v_3}{v_2} \approx 4 = (\frac{0,2}{0,1})^x = 2^x \Rightarrow x = 2$$

Vậy phản ứng bậc 2 theo A và bậc 1 theo B.
Bậc tổng cộng của phản ứng là 2 + 1 = 3.

b) Ta có:

$$v = kC_A^2 C_B$$

Suy ra: $v_1 = k_1(0,1)^2.0,05 = 1,32.10^{-4} \Rightarrow k_1 = 0,264\ (l^2mol^{-2}phút^{-1})$
$v_2 = k_2(0,1)^2.0,1 = 2,6.10^{-4} \Rightarrow k_2 = 0,26\ (l^2mol^{-2}phút^{-1})$
$v_3 = k_3(0,2)^2.0,1 = 1,026.10^{-3} \Rightarrow k_3 = 0,2565\ (l^2mol^{-2}phút^{-1})$

Vậy:

$$\bar{k} = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{3} = \frac{0,264 + 0,26 + 0,2565}{3} = 0,26\ (l^2mol^{-2}phút^{-1})$$

13. Vì phản ứng bậc 2 và nồng độ ban đầu của các chất như nhau nên:

$$\frac{1}{[ClO^-]} - \frac{1}{[ClO^-]_0} = \frac{1}{[I^-]} - \frac{1}{[I^-]_0} = kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[ClO^-]} = \frac{1}{[I^-]} = kt + \frac{1}{[I]_0} = 0,0606.300 + \frac{1}{3,5.10^{-3}} = 303,894\ (l.mol^{-1})$$

$\Rightarrow [ClO^-] = [I^-] = 3,29.10^{-3}$ mol/l

14. Vì giai đoạn 2 xảy ra chậm nên $v = k_2[N_2O_2][H_2]$ (*)

Từ giai đoạn 1 ta có:

$$k_1 = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2} \Rightarrow [N_2O_2] = k_1[NO]^2 \quad (**)$$

Thay (**) vào (*) ta được:

$$v = k_2k_1[NO]^2[H_2] = k[NO]^2[H_2]$$

15. Cơ chế đề nghị cho phản ứng: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

Phù hợp với phương trình tốc độ xác định từ thực nghiệm $v = k[NO][O_2]$ như sau:

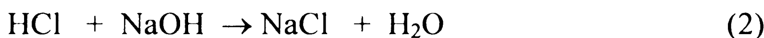
Giai đoạn 1: $NO + O_2 \rightarrow NO_3$ (*chậm*)

Giai đoạn 2: $NO_3 + NO \rightarrow NO_2$ (*nhanh*)

16. a) Phương trình hóa học:



$$CH_3COOCH_3 + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + CH_3OH \quad (1)$$



$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O \quad (2)$$



$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O \quad (3)$$

b) Phương trình động học của phản ứng được viết:

$$v = k'[HCl][CH_3COOCH_3]$$

Do lượng axit được lấy dư nên phương trình trên được viết lại là

$$v = k[CH_3COOCH_3]$$

với $k = k'[HCl]$

Thể tích V của NaOH tiêu thụ là độ đo nồng độ HCl và CH_3COOH hình thành trong quá trình phản ứng. Nếu gọi V_∞ là thể tích ứng với lúc kết thúc phản ứng thì $V_\infty - V_0$ sẽ tỉ lệ với nồng độ đầu của este. Cũng tương tự nếu V_t là thể tích ứng với từng thời điểm t thì $(V_\infty - V_t)$ sẽ tỉ lệ với nồng độ este tại thời điểm t. Phương trình hằng số của phản ứng bậc nhất có dạng:

$$kt = 2,303\lg\frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$$

Hay:

$$kt = 2,303\lg(V_\infty - V_0) - 2,303\lg(V_\infty - V_t)$$

Nếu phản ứng là bậc nhất thì đồ thị của $\lg(V_\infty - V_t)$ phụ thuộc t phải là đường thẳng với độ dốc là - 2,303k.

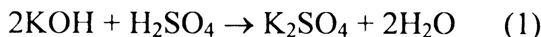
t	0	21	75	119	∞
V_t	24,4	25,8	29,3	31,7	47,2
$V_\infty - V_0$	22,8	21,4	17,9	15,5	-
$\lg(V_\infty - V_0)$	1,358	1,33	1,253	1,19	-

Đồ thị là đường thẳng chứng tỏ phản ứng là bậc nhất. Từ đồ thị xác định được độ dốc của đường thẳng là $-1,46.10^{-3}$ suy ra:

$$k = 2,303.1,46.10^{-3} = 3,36.10^{-3}\ ph^{-1}.$$

17.

a) $n_{KOH} = 0,03$ (mol) và $n_{H_2SO_4} = 0,015$ (mol) hợp với tỉ số theo phương trình phản ứng :



$$2KOH + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2H_2O \quad (1)$$

Tốc độ trung bình của phản ứng (1):

Theo KOH $= -\dfrac{\Delta n}{\Delta t} = -\dfrac{-0,03}{0,75} = 0,04\ mol.s^{-1}$

Theo H_2SO_4 $= -\dfrac{\Delta n}{\Delta t} = -\dfrac{-0,015}{0,75} = 0,02 mol.s^{-1}$

Kết quả này hoàn toàn đúng, mặc dù không trùng nhau, do hệ số 2 chất trong (1) khác nhau. Ở đây, biến thiên Δn (số mol) thay cho Δc (nồng độ).

b) Từ phương trình phản ứng $aA + bB \rightarrow dD + eE$ (2)

Nếu (2) đủ đơn giản thì biểu thức tính tốc độ là $V = k\, C_A^a . C_B^b$ (3)

$\Rightarrow$ Các hệ số a, b có vai trò trong (3).

- Với ví dụ ở phản ứng (1) kết quả tính chưa đơn giản cho 1 phản ứng, để tránh kết quả đó, ta cần dùng hệ số các chất như sau

$$\overline{V} = -\frac{1}{a}.\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = -\frac{1}{b}.\frac{\Delta C_B}{\Delta t} = \frac{1}{d}.\frac{\Delta C_D}{\Delta t} = \frac{1}{e}.\frac{\Delta C_E}{\Delta t} \quad (4)$$

Khi thay Δn cho ΔC ta có:

Theo KOH : $\overline{V} = -\dfrac{1}{2}.\dfrac{\Delta n_{KOH}}{\Delta t} = +\dfrac{1}{2}.\dfrac{0,03}{0,75} = 0,02\ mol.s^{-1}$

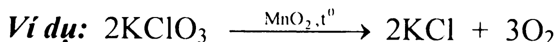
Theo H_2SO_4 : $\overline{V} = -\dfrac{\Delta n_{H_2SO_4}}{\Delta t} = \dfrac{0,015}{0,75} = 0,02\ mol.s^{-1}$

CHUYÊN ĐỀ 7. CÂN BẰNG HÓA HỌC

A. LÍ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. PHẢN ỨNG MỘT CHIỀU (BẤT THUẬN NGHỊCH)

Là phản ứng chỉ xảy ra theo một chiều từ trái sang phải.

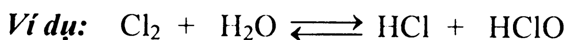


Ví dụ: $2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2, t^0} 2KCl + 3O_2$

Trong cùng điều kiện trên, KCl và O_2 không thể phản ứng được với nhau tái tạo lại $KClO_3$.

II. PHẢN ỨNG THUẬN NGHỊCH

Là phản ứng xảy ra theo hai chiều ngược nhau (được biểu diễn bằng hai mũi tên ngược nhau ⇆).



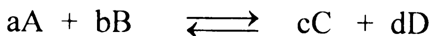
Ví dụ: $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$

Ở điều kiện thường Cl_2 phản ứng với H_2O tạo thành HCl và HClO, đồng thời HCl và HClO sinh ra cũng phản ứng với nhau tạo lại Cl_2 và H_2O.

III. CÂN BẰNG HÓA HỌC

Là trạng thái của phản ứng thuận nghịch khi tốc độ của phản ứng thuận bằng tốc độ của phản ứng nghịch.

Xét phản ứng thuận nghịch:

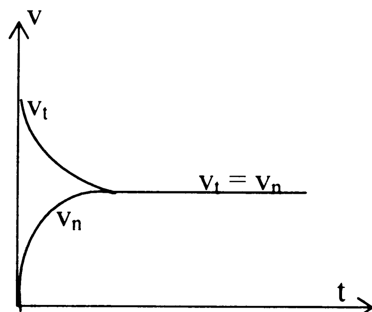


$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

Tốc độ của phản ứng thuận: $V_t = k_t[A]^a[B]^b$

Tốc độ của phản ứng nghịch: $V_n = k_n[C]^c[D]^d$

Ban đầu tốc độ của phản ứng thuận giảm dần theo thời gian vì [A], [B] giảm, đồng thời V_n tăng dần vì [C], [D] tăng. Tới một lúc nào đó: $V_t = V_n$ ta có cân bằng hóa học.



Hằng số cân bằng: $V_t = V_n \Rightarrow k_t[A]^a[B]^b = k_n[C]^c[D]^d \Rightarrow K_c = \dfrac{k_t}{k_n} = \dfrac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$

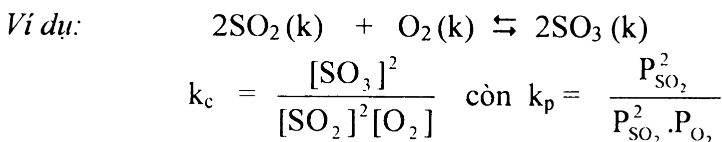
Vì k_t, k_n không đổi (ở nhiệt độ không đổi) nên K_c không đổi và được gọi là hằng số cân bằng (nồng độ). Điều đó có nghĩa là K_c không phụ thuộc vào nồng độ của các chất A, B, C, D.

Đối với chất khí, ngoài cách biểu diễn K_c, người ta còn biểu diễn hằng số cân bằng theo áp suất K_p.

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Trong đó: P_C, P_D, P_A và P_B là áp suất riêng phần của các chất khí C, D, A và B.

Ví dụ: $2SO_2(k) + O_2(k) \leftrightarrows 2SO_3(k)$

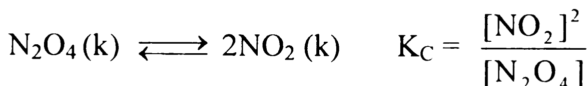


$$k_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} \quad \text{còn } k_p = \frac{P_{SO_2}^2}{P_{SO_2}^2.P_{O_2}}$$

Lưu ý:

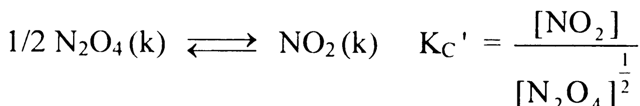
– Giá trị của hằng số cân bằng K phụ thuộc vào hệ số của phương trình cân bằng:

Ví dụ:



$$N_2O_4(k) \rightleftarrows 2NO_2(k) \qquad K_C = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

Nếu ta viết:



$$1/2\ N_2O_4(k) \rightleftarrows NO_2(k) \qquad K_C' = \frac{[NO_2]}{[N_2O_4]^{\frac{1}{2}}}$$

⇒ Ở cùng nhiệt độ $K_C = (K_C')^2$.

– Hằng số cân bằng của một phản ứng nhất định (đã cân bằng) chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

– Đối với các cân bằng dị thể rắn – lỏng, rắn – khí thì nồng độ các chất rắn coi như không đổi và không đa vào hằng số cân bằng.

Ví dụ: $CaCO_3(r) \leftrightarrows CaO(r) + CO_2(k)$ Ở 800^0C, $K_C = [CO_2] = 4.10^{-3}\ mol.l^{-1}$

- Quan hệ giữa K_C và K_P đối với các chất khí:

Thay giá trị $P_i = \frac{n_iRT}{V} = C_iRT$ vào biểu thức K_P ta có:

$$K_p = \frac{([C].RT)^c.([D].RT)^d}{([A].RT)^a.([B].RT)^b} = \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b}(RT)^{[c+d-(a+b)]}$$

⇒ $K_P = K_C(RT)^{\Delta n}$ với Δn là hiệu của tổng hệ số tỉ lượng của sản phẩm và tổng hệ số tỉ lượng của các chất phản ứng. Nếu $\Delta n = 0$ thì $K_P = K_C$.

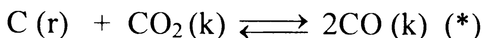
– *Cân bằng hoá học* là một cân bằng động, nghĩa là tại trạng thái cân bằng, các phản ứng thuận và nghịch vẫn xảy ra nhưng $V_t = V_n$ nên không nhận thấy sự biến đổi trong hệ và nồng độ các chất không đổi.

IV. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN SỰ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG HÓA HỌC

1. Ảnh hưởng của nồng độ: Khi tăng hoặc giảm nồng độ của một chất trong cân bằng, thì cân bằng bao giờ cũng chuyển dịch theo chiều làm giảm hoặc tăng nồng độ của chất đó.

Chú ý: Trong hệ cân bằng có chất rắn (ở dạng nguyên chất) thì việc tăng, hoặc giảm khối lượng của chất rắn không làm chuyển dịch cân bằng.

Ví dụ: Xét hệ cân bằng sau trong bình kín ở nhiệt độ không đổi

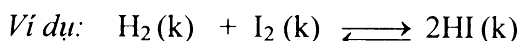


$$C(r) + CO_2(k) \rightleftarrows 2CO(k)\ (*)$$

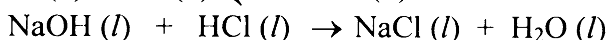
Khi phản ứng đang ở trạng thái cân bằng, nếu ta tăng nồng độ CO_2 (hoặc giảm nồng độ CO) thì cân bằng sẽ dịch chuyển theo chiều thuận. Nếu ta chỉ tăng hoặc giảm khối lượng C thì cân bằng không chuyển dịch.

2. Ảnh hưởng của áp suất: Khi tăng hoặc giảm áp suất chung của hệ cân bằng thì cân bằng bao giờ cũng chuyển dịch theo chiều làm giảm tác dụng của việc tăng hay giảm áp suất đó. Nghĩa là, nếu tăng áp suất thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều làm giảm số mol khí và ngược lại. Chẳng hạn, trong phản ứng (*), nếu ta giảm áp suất của hệ thì cân bằng sẽ dịch chuyển theo chiều thuận.

Chú ý: Nếu phản ứng có số mol khí tham gia ở hai vế của phương trình hoá học bằng nhau hoặc phản ứng không có chất khí tham gia thì áp suất không ảnh hưởng đến cân bằng.

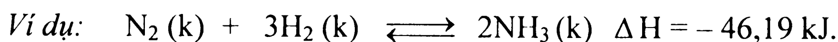


Ví dụ: $H_2(k) + I_2(k) \rightleftharpoons 2HI(k)$



$NaOH(l) + HCl(l) \rightarrow NaCl(l) + H_2O(l)$

3. Ảnh hưởng của nhiệt độ: Khi tăng nhiệt độ, cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều phản ứng thu nhiệt ($\Delta H > 0$). Khi giảm nhiệt độ, cân bằng sẽ dịch chuyển theo chiều phản ứng tỏa nhiệt ($\Delta H < 0$).



Ví dụ: $N_2(k) + 3H_2(k) \rightleftharpoons 2NH_3(k)$ $\Delta H = -46,19$ kJ.

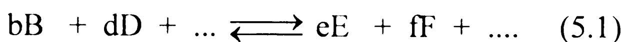
Phản ứng trên là phản ứng tỏa nhiệt, vì vậy một trong những biện pháp để thu được nhiều NH_3 là giảm nhiệt độ.

Chú ý: Chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng thuận và phản ứng nghịch với số lần bằng nhau. Do vậy, chất xúc tác có tác dụng làm cho cân bằng nhanh chóng được thiết lập, không ảnh hưởng đến việc chuyển dịch cân bằng hoá học.

Nguyên lí Lơ Sa – tơ – li –ê: Một phản ứng đang ở trạng thái cân bằng chịu một tác động từ bên ngoài như biến đổi nồng độ, áp suất, nhiệt độ, thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều làm giảm tác động bên ngoài đó.

5. Năng lượng tự do Gipxơ và hằng số cân bằng

Xét phản ứng tổng quát:



$$bB + dD + ... \rightleftharpoons eE + fF + ... \quad (5.1)$$

Biến thiên thế đẳng áp được tính như sau:

$$\Delta G = (e\overline{G}_E + f\overline{G}_F + ...) - (b\overline{G}_B + d\overline{G}_D + ...) \quad (5.2)$$

Trong đó $\overline{G}$ là thế đẳng áp hay hàm Gipxơ của 1 mol chất khảo sát trong hệ tại áp suất P xác định ($\overline{G}$ được gọi là thế đẳng áp mol riêng phần).

Nếu xét ở điều kiện chuẩn: 1 mol chất nguyên chất tại 1 atm cho toàn bộ các chất thì ta có:

$$\Delta G^0 = (e\overline{G}_E^0 + f\overline{G}_F^0 + ...) - (b\overline{G}_B^0 + d\overline{G}_D^0 + ...) \quad (5.3)$$

Biểu thức liên hệ $\overline{G}$ hay $\overline{G}^0$ với hóa thế, kết hợp (5.2) với (5.3) ta sẽ có phương trình:

$$\Delta G - \Delta G^0 = RT\ln\frac{a_E^e . a_F^f ...}{a_B^b . a_D^d ...} \quad (5.4)$$

Khi phản ứng (5.1) đạt trạng thái cân bằng thì:

$$\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^0 = -RT\ln\frac{a_E^c.a_F^f...}{a_B^b.a_D^d...} = -RT\ln K_a \quad (5.5)$$

Thay K_C cho K_a ta được:

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_C \quad (5.6)$$

Với các phản ứng ở pha khí, ta có:

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_P \quad (5.7)$$

Tóm lại:

$$\Delta G^0 = -RT\ln K = -2{,}303RT\lg K \quad (5.8)$$

6. Các ví dụ minh họa

Ví dụ 1: Cho 8 gam lá Al vào một cốc đựng dung dịch H_2SO_4 3M (dư) ở nhiệt độ thường. Nếu giữ nguyên các điều kiện khác, chỉ biến đổi một trong các điều kiện sau đây thì tốc độ phản ứng biến đổi như thế nào (tăng lên, giảm xuống hay không đổi) ?

a) Thay 8 gam nhôm lá bằng 8 gam bột nhôm.

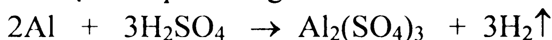
b) Thay dung dịch H_2SO_4 3M bằng dung dịch H_2SO_4 2M.

c) Thực hiện phản ứng ở nhiệt độ cao hơn (khoảng 40^0C).

d) Dùng thể tích dung dịch H_2SO_4 3M gấp đôi ban đầu.

Giải

Phương trình hóa học của phản ứng:



$$2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$$

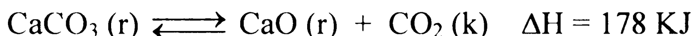
a) Tốc độ phản ứng tăng vì diện tích tiếp xúc giữa nhôm và axit H_2SO_4 tăng

b) Tốc độ phản ứng giảm vì khi giảm nồng độ axit H_2SO_4 thì tốc độ va chạm giữa các phân tử chất phản ứng giảm.

c) Tốc độ phản ứng tăng vì khi tăng nhiệt độ thì tần số va chạm giữa các phân tử chất phản ứng tăng.

d) Tốc độ phản ứng không đổi vì khi dùng thể tích dung dịch H_2SO_4 3M gấp đôi thì nồng độ axit vẫn không thay đổi.

Ví du 2: Xét cân bằng sau trong một bình kín:



$$CaCO_3\ (r) \rightleftharpoons CaO\ (r) + CO_2\ (k) \quad \Delta H = 178\ KJ$$

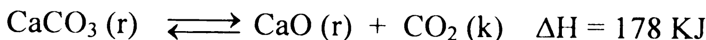
Ở 820^0C hằng số cân bằng $K_C = 4{,}28.10^{-3}$.

a) Phản ứng trên là phản ứng tỏa nhiệt hay thu nhiệt ?

b) Khi phản ứng đang ở trạng thái cân bằng, nếu biến đổi một trong những điều kiện sau đây thì hằng số cân bằng K_C biến đổi như thế nào ? Giải thích.

- Giảm nhiệt độ của phản ứng xuống
- Thêm khí CO_2 vào
- Tăng dung tích của bình phản ứng lên
- Lấy bớt một lượng $CaCO_3$ ra

Giải



$$CaCO_3 (r) \rightleftharpoons CaO (r) + CO_2 (k) \quad \Delta H = 178 \text{ KJ}$$

a) Phản ứng thu nhiệt vì $\Delta H > 0$

b) $K_C = [CO_2]$

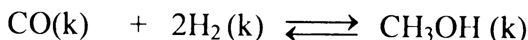
- Khi giảm nhiệt độ của phản ứng xuống thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều nghịch (chiều tỏa nhiệt) để đến trạng thái cân bằng mới và ở trạng thái cân bằng mới này thì nồng độ CO_2 giảm $\Rightarrow K_C$ giảm
- Khi thêm khí CO_2 vào $\rightarrow$ Nồng độ CO_2 tăng $\Rightarrow$ Cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận nhưng ở trạng thái cân bằng mới nồng độ CO_2 không thay đổi $\Rightarrow$ K_C không đổi
- Khi tăng dung tích của bình phản ứng lên $\Rightarrow$ Áp suất của hệ giảm (nồng độ CO_2 giảm) $\Rightarrow$ Cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận làm tăng nồng độ CO_2 nhưng chỉ tăng đến khi bằng nồng độ CO_2 trước khi tăng dung tích của bình lên thì dừng lại và cân bằng được thiết lập $\Rightarrow K_C$ không đổi.
- Lấy bớt một lượng $CaCO_3$ ra thì cân bằng không chuyển dịch $\rightarrow K_C$ không đổi

Ví dụ 3: Cho 0,1 mol CO tác dụng với 0,15 mol H_2 trong bình có dung tích 1 lít, ở nhiệt độ cao, xảy ra phản ứng: $CO(k) + 2H_2(k) \rightleftharpoons CH_3OH (k)$

Khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng thì $[CH_3OH] = 0,05$ mol.

Tính hằng số cân bằng K_C của phản ứng trên.

Giải



$$CO(k) + 2H_2 (k) \rightleftharpoons CH_3OH (k)$$

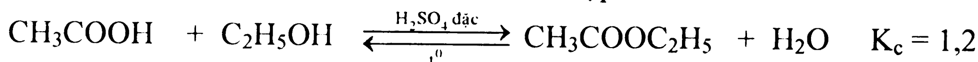


$$0,05 \leftarrow 0,1 \leftarrow 0,05$$

$\Rightarrow [CO] = 0,1 - 0,05 = 0,05M; [H_2] = 0,15 - 0,1 = 0,05M$

$$\Rightarrow K_C = \frac{0,05}{0,05.0,05^2} = 400.$$

Ví dụ 4: Cho 1 mol CH_3COOH và 2 mol C_2H_5OH vào bình cầu và tạo điều kiện để phản ứng xảy ra, giả sử thể tích của hỗn hợp là 1 lít .

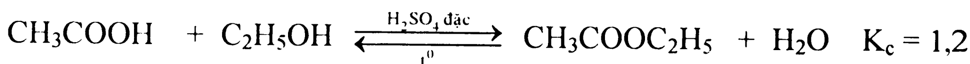


$$CH_3COOH + C_2H_5OH \underset{t^0}{\overset{H_2SO_4 \text{ đặc}}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O \quad K_c = 1,2$$

Hiệu suất của phản ứng trên là

A. 69,30%. **B.** 31,15%. **C.** 37,70%. **D.** 59,84%.

Giải

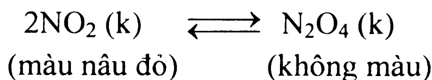


$$CH_3COOH + C_2H_5OH \underset{t^0}{\overset{H_2SO_4 \text{ đặc}}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O \quad K_c = 1,2$$

	CH_3COOH	C_2H_5OH	$CH_3COOC_2H_5$	H_2O
Ban đầu:	1	2	0	0
Phản ứng:	h	h	h	h
Cân bằng:	1 – h	2 – h	h	h

$$\Rightarrow K_C = \frac{h^2}{(1-h)(2-h)} = 1,2 \Rightarrow h = 0,693\ (= 69,3\%) \Rightarrow \text{Đáp án A}$$

Ví dụ 5: Cho cân bằng sau trong bình kín:



$2NO_2$ (k) ⇄ N_2O_4 (k)

(màu nâu đỏ)   (không màu)

Biết khi hạ nhiệt độ của bình thì màu nâu nhạt dần. Phản ứng thuận có

A. $\Delta H > 0$, phản ứng tỏa nhiệt **B.** $\Delta H < 0$, phản ứng tỏa nhiệt

C. $\Delta H > 0$, phản ứng thu nhiệt **D.** $\Delta H < 0$, phản ứng tỏa nhiệt

Giải

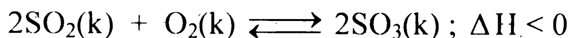
Khi hạ nhiệt độ của bình thì màu nâu nhạt dần tức là nồng độ NO_2 giảm và nồng độ N_2O_4 tăng ⇒ Cân bằng dịch chuyển theo chiều thuận để làm tăng nhiệt độ của môi trường lên hay nói cách khác phản ứng thuận tỏa nhiệt ($\Delta H < 0$) ⇒ Đáp án B

Ví dụ 6: Cho phản ứng sau: $2SO_2(k) + O_2(k) \rightleftharpoons 2SO_3(k)$; $\Delta H < 0$

Để cân bằng trên chuyển dịch theo chiều thuận thì: (1) tăng nhiệt độ, (2) tăng áp suất, (3) hạ nhiệt độ, (4) dùng xúc tác là V_2O_5, (5) Giảm nồng độ SO_3. Biện pháp **đúng** là

A. 1, 2, 5. **B.** 2, 3, 5. **C.** 1, 2, 3, 4, 5. **D.** 2, 3, 4, 5.

Giải



$2SO_2(k) + O_2(k) \rightleftharpoons 2SO_3(k)$; $\Delta H < 0$

(1) Tăng nhiệt độ cân bằng chuyển dịch theo chiều thu nhiệt (chiều nghịch vì $\Delta H < 0$)

(2) Tăng áp suất cân bằng chuyển dịch theo chiều giảm số mol khí (chiều thuận)

(3) Hạ nhiệt độ cân bằng chuyển dịch theo chiều toả nhiệt (chiều thuận)

(4) Dùng chất xúc tác cân bằng không chuyển dịch vì chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng thuận và nghịch lên với số lần bằng nhau.

(5) Giảm nồng độ SO_3 cân bằng chuyển dịch theo chiều làm tăng nồng độ SO_3 (chiều thuận)

Ví dụ 7: Cho cân bằng hoá học: H_2 (k) + I_2 (k) ⇄ 2HI (k); $\Delta H > 0$.

Cân bằng **không** bị chuyển dịch khi

A. Giảm nồng độ HI. **B.** Tăng nồng độ H_2.

C. Tăng nhiệt độ của hệ. **D.** Giảm áp suất chung của hệ.

Giải

Vì tổng số mol khí ở hai vế bằng nhau nên sự thay đổi áp suất chung của hệ không làm cân bằng chuyển dịch ⇒ Đáp án D

Ví dụ 8: Cho 5,6 gam CO và 5,4 gam H_2O vào một bình kín dung tích không đổi 10 lít. Nung nóng bình một thời gian ở 830^oC để hệ đạt đến trạng thái cân bằng:



CO (k) + H_2O (k) ⇄ CO_2 (k) + H_2 (k)

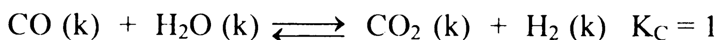
(hằng số cân bằng $K_C = 1$). Nồng độ cân bằng của CO, H_2O lần lượt là

A. 0,08M và 0,18M. **B.** 0,018M và 0,008M.

C. 0,012M và 0,024M. **D.** 0,008M và 0,018M.

Giải

$$C_{CO} = \frac{5,6}{28.10} = 0,02\,M \;;\; C_{H_2O} = \frac{5,4}{18.10} = 0,03\,M$$

$CO\ (k) + H_2O\ (k)$  $CO_2\ (k) + H_2\ (k) \quad K_C = 1$

Bđ :	0,02	0,03	0	0
Pư :	x	x	x	x
Cb :	0,02 - x	0,03 - x	x	x

$$K_C = \frac{[H_2].[CO_2]}{[CO].[H_2O]} \Rightarrow \frac{x^2}{(0,02 - x).(0,03 - x)} = 1 \Rightarrow x = 0,012\ M$$

$\Rightarrow [CO] = 0,02 - 0,012 = 0,008\ M\ ;\ [H_2O] = 0,03 - 0,012 = 0,018\ M \Rightarrow$ Đáp án D

Ví dụ 9: Phản ứng điều chế NH_3: $N_2\ (k) + 3H_2\ (k)$  $2NH_3\ (k)$ có hằng số cân bằng tại 500^0C là $K_p = 1,5.10^{-5}\ atm^{-2}$. Nếu hỗn hợp đầu có N_2 và H_2 theo tỷ lệ mol 1:3. Hãy tính xem có bao nhiêu phần trăm hỗn hợp ban đầu đã chuyển thành NH_3 nếu thực hiện ở 500 atm.

Giải

a) $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$

$$K_p = \frac{P^2_{NH_3}}{P_{N_2}.P^3_{H_2}} = 1,5.10^{-5} \qquad (1)$$

$$P = P_{H_2} + P_{N_2} + P_{NH_3} \qquad (2)$$

$$P_{H_2} = 3P_{N_2} \qquad (3)$$

$(2) + (3) \Rightarrow P = 4P_{N_2} + P_{NH_3} \Rightarrow P_{N_2} = 0,25(P - P_{NH_3})$

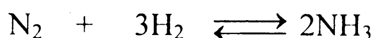
$P_{H_2} = 0,75(P - P_{NH_3})$

$$\Rightarrow K_P = \frac{P^2_{NH_3}}{0,25(P-P_{NH_3}).(0,75)^3(P-P_{NH_3})^3}$$

Gọi P_{NH_3} là x. Khi P = 500 atm $\Rightarrow 1,26.10^{-3}x^2 - 2,26x + 315 = 0$

$\Rightarrow x = 152\ atm = P_{NH_3}$

Gọi a là $\%N_2$ đã chuyển hoá thành NH_3

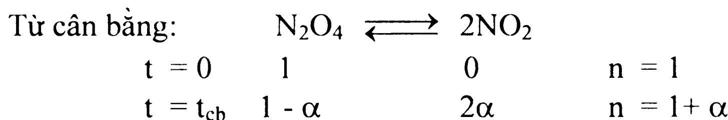
$N_2 + 3H_2$  $2NH_3$

	N_2	$3H_2$	$2NH_3$
Ban đầu:	1	3	
Phản ứng :	a	3a	2a
Cân bằng	1 - a	3(1 - a)	2a

Cùng nhiệt độ, thể tích: $\frac{2a}{4-2a} = \frac{152}{500} \Rightarrow a = 0,4662\ (= 46,62\%)$

Ví dụ 10: 18,4 gam N_2O_4 được đặt trong một bình chân không thể tích 5,9 lít ở 27^0C và áp suất lúc cân bằng là 1atm. Cùng lượng N_2O_4 như trên nhưng ở 110^0C, áp suất cân bằng 1 atm đạt được thể tích là 12,14 lít. Tính độ phân huỷ N_2O_4 ở 27^0C và 110^0C.

Giải



Từ cân bằng: $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$

	N_2O_4	$2NO_2$	
$t = 0$	1	0	$n = 1$
$t = t_{cb}$	$1 - \alpha$	2α	$n = 1 + \alpha$

Ở cùng nhiệt độ, thể tích: $P_{cb} = P_0(1 + \alpha)$

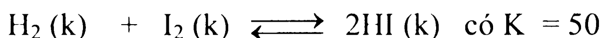
- Ở 27^0C: $P_{01} = \dfrac{nRT_1}{V} = \dfrac{18,4}{92} \cdot \dfrac{0,082(273 + 27)}{5,9} = 0,834$ atm

$$\alpha_1 = \frac{P_{cb}}{P_0} - 1 = \frac{1}{0,834} - 1 = 0,20$$

- Ở 110^0C: $P_{02} = \dfrac{nRT_2}{V} = \dfrac{18,4}{92} \cdot \dfrac{0,082(273 + 110)}{12,14} = 0,517$ atm

$$\alpha_2 = \frac{P_{cb}}{P_0} - 1 = \frac{1}{0,517} - 1 = 0,93$$

Ví dụ 11: Hỗn hợp gồm 1 mol H_2 và 1 mol I_2 được đốt nóng trong bình phản ứng có thể tích 30 lít đến nhiệt độ 470^0C. Cho phản ứng:



$$H_2(k) + I_2(k) \rightleftarrows 2HI(k) \quad \text{có } K = 50$$

Tính:

a) Số mol I_2 còn lại khi cân bằng thiết lập.

b) Áp suất tổng cộng trong bình phản ứng.

c) Áp suất riêng của I_2 và HI trong hỗn hợp cân bằng.

d) Nếu đưa tiếp vào hỗn hợp cân bằng 1 mol H_2. Hãy xác định số mol H_2 còn lại chưa phản ứng.

Giải

a) Gọi x là số mol H_2 đã phản ứng ta có:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2x)^2}{(1-x)^2} = 50 \Rightarrow x = 0,78 \text{ mol}$$

Số mol I_2 còn lại sau phản ứng là 0,22 mol

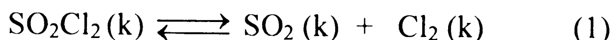
b) $P = \dfrac{nRT}{V} = \dfrac{2.0,082.743}{30} = 4,1$ atm

c) $P_{I_2} = \dfrac{0,22.0,082.743}{30} = 0,45$ atm

$P_{HI} = \dfrac{1,56.0,082.743}{30} = 3,17$ atm

d) $K = \dfrac{(2x)^2}{(1-x)(2-x)} = 50 \Rightarrow x = 0{,}93$ mol $\Rightarrow$ Số mol I_2 còn lại là 0,07 mol.

Ví dụ 12: Sunfuryl điclorua SO_2Cl_2 là hoá chất phổ biến trong phản ứng clo hoá tại 350^0C, 2 atm phản ứng:

SO_2Cl_2 (k)  SO_2 (k) + Cl_2 (k) (1)

Có $K_p = 50$

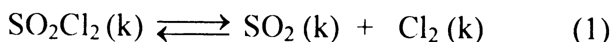
a) Hãy cho biết đơn vị của trị số đó và giải thích hằng số cân bằng K_p này có phải có đơn vị như vậy.

b) Tính phần trăm thể tích khí SO_2Cl_2 còn lại khi (1) đạt trạng thái cân bằng ở điều kiện đã cho.

c) Ban đầu dùng 150 mol SO_2Cl_2 (k), tính số mol Cl_2 (k) thu được khi (1) đạt trạng thái cân bằng.

Giải

a) Gọi số mol SO_2Cl_2 ban đầu là 1; Độ phân li là x. Ta có:

SO_2Cl_2 (k)  SO_2 (k) + Cl_2 (k) (1)

	SO_2Cl_2	SO_2	Cl_2
Ban đầu:	1	0	0
Phân li:	x	x	x
Cân bằng:	1 - x	x	x

$$K_p = \frac{P_{SO_2}(atm).P_{Cl_2}(atm)}{P_{SO_2Cl_2}(atm)} = 50\ (atm) \qquad (2)$$

b) Vì các khí đều là khí lí tưởng nên $P_i = P.x_i$ (3)

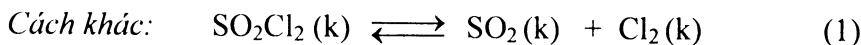
Mà: $x_i = \dfrac{n_i}{\Sigma n_i}$

Ở đây: $n_{SO_2} = n_{Cl_2} = x$; $\Sigma n_i = 1 + x$

$$K_p = P.\frac{x^2}{(1-x)(1+x)} \Rightarrow 50 = 2.\frac{x^2}{(1-x)(1+x)} \Rightarrow x = 0{,}9806 \text{ mol}$$

Số mol SO_2Cl_2 còn lại $1 - x = 0{,}0194$ mol

Do đó SO_2Cl_2 chiếm $\dfrac{0{,}0194}{1{,}9806}.100\% = 0{,}98\%$

Cách khác: SO_2Cl_2 (k)  SO_2 (k) + Cl_2 (k) (1)

	SO_2Cl_2	SO_2	Cl_2
Ban đầu:	2	0	0
Cân bằng:	2 - 2P	P	P

$$\Rightarrow K_P = \frac{P^2}{2-P} = 50 \Rightarrow P = 0{,}9902$$

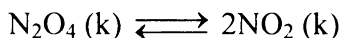
Ở cùng điều kiện nhiệt độ và thể tích:

$$\%V_{SO_2Cl_2} = \frac{n_{SO_2Cl_2}.100\%}{n_{sau}} = \frac{P_{SO_2Cl_2}}{P_{sau}}.100\% = \frac{2(1-0,9902)}{2}.100\% = 0,98\%$$

Ví dụ 13: Xét phản ứng: $2NO_2\ (k) \rightleftharpoons N_2O_4\ (k)$

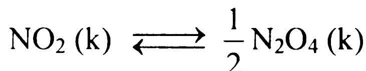
a) Xác định ΔG^0 và K_p của phản ứng này ở 25^0C.

b) Xác định ΔG^0 và K_p của phản ứng nghịch:



$$N_2O_4\ (k) \rightleftharpoons 2NO_2\ (k)$$

c) Xác định ΔG^0 và K_p đối với phản ứng thuận được biểu diễn dưới dạng:



$$NO_2\ (k) \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2O_4\ (k)$$

Cho biết: $\Delta G^0_{N_2O_4} = 97,82\,kJ.mol^{-1}$; $\Delta G^0_{NO_2} = 51,30\,kJ.mol^{-1}$

Giải

a) $\Delta G^0 = \Delta G^0_{N_2O_4} - 2\Delta G^0_{NO_2} = 97,82 - 2.\ 51,30 = -4,78$ KJ

$$\Delta G^0 = -RTlnK_p = -2,303RTlgK_p \Rightarrow lgK_p = \frac{4780}{2,303.8,314.298} = 0,837$$

$\Rightarrow K_p = 6,88$

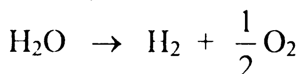
b) $\Delta G^0_1 = -\Delta G^0 = 4,78$ KJ; $K_{p1} = K_p^{-1} = 0,146$

c) $\Delta G^0_2 = \frac{1}{2}\Delta G^0 = -2,39$ KJ ; $K_{P_2} = \sqrt{K_P} = 2,62$

Ví dụ 14: Khi đốt nóng 1 mol hơi nước dưới áp suất 1 atm, người ta giả thiết rằng hơi nước bị phân huỷ thành H_2 và O_2, cả 3 khí đều là lí tưởng. Tính giá trị của hằng số cân bằng K_P ở 1500K và 2000K. Biết rằng phần mol của hiđro lúc cân bằng tương ứng là $1,92.10^{-4}$ và $6,00.10^{-4}$. Giả thiết rằng biến thiên entanpi của phản ứng không phụ thuộc vào nhiệt độ trong khoảng từ 1500K đến 2000K. Tính ΔH.

Giải

Phương trình phân huỷ nước:



$$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

$t = 0$:	1	0	0
$t = t_{cb}$:	1 - x	x	0,5x

• Ở 1500K: $x_{H_2} = \frac{x}{1+0,5x} = 1,92.10^{-4} \Rightarrow x = 1,92.10^{-4}$

$$K_{p\,(1500K)} = \frac{x.(0,5x)^{\frac{1}{2}}}{1-x}.(\frac{P}{1+0,5x})^{\frac{1}{2}} = 1,88.10^{-6}$$

• Ở 2000K:

$$x_{H_2} = \frac{1}{1+0,5x} = 6,00.10^{-4} \Rightarrow x = 6.10^{-4}$$

$$K_{p\,(2000K)} = \frac{x.(0,5x)^{\frac{1}{2}}}{1-x}.(\frac{P}{1+0,5x})^{\frac{1}{2}} = 1,04.10^{-5}$$

Ta có: $\ln\frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = -\frac{\Delta H}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}) \Rightarrow \Delta H = 85328\ J.mol^{-1}$

Ví dụ 15: Khi đun nóng đến nhiệt độ cao PCl_5 bị phân huỷ theo phương trình:

$PCl_5(k)$  $PCl_3(k) + Cl_2(k)$

1. Cho m gam PCl_5 vào một bình dung tích V, đun nóng bình đến nhiệt độ T (K) để xảy ra phản ứng phân li PCl_5. Sau khi đạt tới cân bằng áp suất trong bình bằng P. Hãy thiết lập biểu thức K_p theo độ phân li α và áp suất P. Thiết lập biểu thức K_p theo α, m và V.
2. Trong thí nghiệm thực hiện ở nhiệt độ T_1, người ta cho 83,3 gam PCl_5 vào bình dung tích V_1. Sau khi đạt trạng thái cân bằng đo được P = 2,700 atm. Hỗn hợp khí trong bình có tỉ khối so với hiđro bằng 68,826. Tính α và K_p.
3. Trong thí nghiệm 2 giữ nguyên lượng PCl_5 và nhiệt độ như ở thí nghiệm 1 nhưng thay dung tích là V_2 thì đo được áp suất cân bằng là 0,500 atm. Tính tỉ số V_2/V_1.
4. Trong thí nghiệm 3 giữ nguyên lượng PCl_5 và dung tích bình V_1 như ở thí nghiệm 1 nhưng hạ nhiệt độ của bình tới $T_3 = 0,9T_1$ thì đo được áp suất cân bằng là 1,944 atm. Tính K_p và α. Từ đó cho biết phản ứng phân li PCl_5 thu nhiệt hay tỏa nhiệt. Cho Cl = 35,453; P = 30,974; H = 1,008; các khí đều là khí lí tưởng.

Giải

1. Tìm biểu thức K_p, K_c

	$PCl_5(k)$ 	$PCl_3(k)$	+ $Cl_2(k)$
Ban đầu:	a	0	0
Cân bằng:	a - x	x	x

Tổng số mol khí lúc cân bằng: a + x = n

Độ phân li $\alpha = \frac{x}{a}$; Khối lượng mol:

$M_{PCl_5} = 30,974 + 5.35,453 = 208,239$ (g/mol)

$M_{PCl_3} = 30.974 + 3.35,453 = 137,333$ (g/mol)

$M_{Cl_2} = 70,906$ (g/mol)

$\Rightarrow n_{PCl_5}$ ban đầu = $a = \frac{m}{208,293}$

• Tính K_P:
Áp suất riêng phần lúc cân bằng của mỗi khí:

$$P_{PCl_5} = \frac{a-x}{a+x}P \ ; \ P_{PCl_3} = P_{Cl_2} = \frac{x}{a+x}P$$

$$K_p = \frac{P_{PCl_3}.P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{x^2}{(a+x)^2}.P^2.\frac{a+x}{a-x}.\frac{1}{P} = \frac{x^2}{a^2-x^2}.P = \frac{(\frac{x}{a})^2}{1-(\frac{x}{a})^2}.P = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}.P$$

• Tính K_C:

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n} \text{ ở đây } \Delta n = 1; \ RT = \frac{PV}{n} = \frac{PV}{a+x} = \frac{PV}{a(1+\alpha)}$$

$$\Rightarrow \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}P = K_C.\frac{PV}{a(1+\alpha)} \Rightarrow K_C = \frac{\alpha^2 a}{(1-\alpha)V} = \frac{\alpha^2 m}{208,93(1-\alpha)V}$$

2. *Thí nghiệm 1:* $n_{PCl_5} = 0,4$ mol

$M_{hh} = 68,826.2,016 = 138,753$ gam/mol

Tổng số mol khí lúc cân bằng:

$$n_1 = a(1+\alpha_1) = 0,4(1+\alpha_1) = \frac{83,30}{138,753} = 0,6 \Rightarrow \alpha_1 = 0,5$$

• Tìm K_p tại nhiệt độ T_1:

$$K_P = \frac{\alpha_1^2}{1-\alpha_1^2}.P_1 = \frac{(0,5)^2}{1-(0,5)^2}.2,7 = 0,9$$

3. *Thí nghiệm 2:* - Giữ nguyên nhiệt độ ⇒ K_p không đổi
- Giữ nguyên số mol PCl_5 ban đầu ⇒ a = 0,4 mol
- Áp suất cân bằng P_2 = 0,5 atm

$$K_p = \frac{\alpha_2^2}{1-\alpha_2^2}.P_2 = \frac{\alpha_2^2}{1-\alpha_2^2}.0,5 = 0,9 \Rightarrow \alpha_2 = 0,802$$

Tổng số mol khí lúc cân bằng:

$n_2 = a(1+\alpha_2) = 0,4(1+0,802) = 0,721$ mol

Trong điều kiện đẳng nhiệt:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{n_2P_1}{n_1P_2} = \frac{0,721.2,7}{0,6.0,5} = 6,489 \text{ (lần)}$$

4. *Thí nghiệm 3:*
- Thay đổi nhiệt độ ⇒ K_P thay đổi
- Giữa nguyên số mol PCl_5 ban đầu a = 0,4 mol và V_1
- Áp suất cân bằng V_3 thay đổi do: Nhiệt độ giảm ($T_3 = 0,9T_1$), tổng số mol khí thay đổi $n_3 \neq n_1$
- P_3 = 1,944 atm.

• Trong điều kiện đẳng tích, ta có:

$$\frac{P_3}{P_1} = \frac{n_3T_3}{n_1T_1} \Rightarrow n_3 = \frac{n_1T_1P_3}{T_3P_1} = \frac{0,6T_1.1,944}{2,7.0,9T_1} = 0,48\,mol$$

$\Rightarrow n_3 = a(1 + \alpha_3) \Rightarrow \alpha_3 = 0,2$

• $K_p = \frac{\alpha_3^2}{1-\alpha_3^2}.P_3 = \frac{(0,2)^2}{1-(0,2)^2}.1,944 = 0,081$

• Khi hạ nhiệt độ K_p giảm ⇒ cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch. Chiều nghịch là chiều phát nhiệt ⇒ Chiều thuận là chiều thu nhiệt.

B. BÀI TẬP

1. Một bình kín dung tích 1 lít chứa 1,5 mol H_2 và 1,0 mol N_2 (có xúc tác và nhiệt độ thích hợp). Ở trạng thái cân bằng có 0,2 mol NH_3 tạo thành. Muốn hiệu suất đạt 25 % cần phải thêm vào bình bao nhiêu mol N_2?

2. Bình kín có thể tích không đổi là 0,5 lít chứa 0,5 mol H_2 và 0,5 mol N_2 ở t^oC, khi ở trạng thái cân bằng có 0,2 mol NH_3 được tạo thành. Tính hằng số cân bằng K_C của phản ứng tổng hợp NH_3.

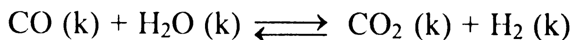
3. Cho phản ứng : $H_2 (k) + I_2 (k) \rightleftharpoons 2HI (k)$

Ở nhiệt độ 430^0C, hằng số cân bằng K_C của phản ứng trên bằng 53,96. Đun nóng một bình kín dung tích không đổi 10 lít chứa 4,0 gam H_2 và 406,4 gam I_2. Khi hệ phản ứng đạt trạng thái cân bằng ở 430^0C, thì nồng độ của HI là bao nhiêu ?

4. Cho cân bằng hoá học sau: $2SO_2 (k) + O_2 (k) \rightleftharpoons 2SO_3 (k)$; $\Delta H < 0$.

Cho các biện pháp: (1) tăng nhiệt độ, (2) tăng áp suất chung của hệ phản ứng, (3) hạ nhiệt độ, (4) dùng thêm chất xúc tác V_2O_5, (5) giảm nồng độ SO_3, (6) giảm áp suất chung của hệ phản ứng. Những biện pháp nào làm cân bằng trên chuyển dịch theo chiều thuận ? Giải thích ?

5. Cho 5,6 gam CO và 5,4 gam H_2O vào một bình kín dung tích không đổi 10 lít. Nung nóng bình một thời gian ở 830^0C để hệ đạt đến trạng thái cân bằng:



$$CO (k) + H_2O (k) \rightleftharpoons CO_2 (k) + H_2 (k)$$

(hằng số cân bằng $K_c = 1$). Tính nồng độ cân bằng của CO, H_2O.

6. Để hòa tan hết một mẫu kẽm trong dung dịch HCl ở 20^oC cần 6 phút. Cũng mẫu kẽm đó tan trong dung dịch axit nói trên ở 30^oC trong 3 phút. Hỏi để hòa tan hết mẫu kẽm đó trong dung dịch axit nói trên ở 80^oC cần thời gian bao lâu?

7. Cho cân bằng sau (trong bình kín) :



$$C (r) + H_2O (h) \rightleftharpoons CO (k) + H_2 (k) \quad \Delta H < 0$$

Cân bằng trên sẽ chuyển dịch theo chiều nào nếu

a) tăng nhiệt độ. b) tăng áp suất c) dùng chất xúc tác.

Giải thích.

8. Cho 0,04 mol NO_2 vào một bình kín dung tích 100 ml (ở t^oC), sau 20 giây thấy tổng nồng độ khí trong bình là 0,30 mol/l. Tính tốc độ trung bình của phản ứng (tính theo NO_2, ở t^oC) trong 20 giây.

9. Trong các cặp phản ứng sau, phản ứng nào có tốc độ lớn hơn ?

a) Fe + $CuSO_4$ (1M) và Fe + $CuSO_4$ (2M) (cùng nhiệt độ)

b) Fe + $CuSO_4$ (1M, 25^0C) và Fe + $CuSO_4$ (1M, 50^0C)

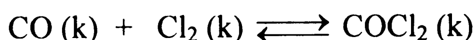
c) Zn (hạt) + $FeSO_4$ (2M) và Zn (bột) + $FeSO_4$ (2M) (cùng nhiệt độ)

d) $2KClO_3(r) \xrightarrow{t^0} 2KCl(r) + 3O_2(r)$ và

$2KClO_3(r) \xrightarrow{MnO_2, t^0} 2KCl(r) + 3O_2(r)$

10. a) Hỏi nồng độ CO trong phản ứng $2CO\ (k) \rightarrow CO_2\ (k) + C\ (r)$ tăng lên bao nhiêu lần để tốc độ phản ứng tăng lên 16 lần.

b) Tác dụng giữa CO và Cl_2 diễn ra theo phương trình:



$$CO\ (k) + Cl_2\ (k) \rightleftharpoons COCl_2\ (k)$$

Nồng độ CO là 0,4 M, của clo là 0,3M. Hỏi tốc độ phản ứng thay đổi thế nào nếu nồng độ của clo tăng lên 0,8M, của CO tăng lên 0,6M

11. a) Cho phản ứng: $A\ (k) + 2B\ (k) \rightarrow C\ (k) + D\ (k)$

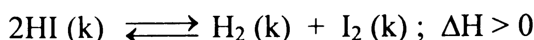
(1) Khi nồng độ chất B tăng lên 4 lần và nồng độ chất A không đổi thì tốc độ phản ứng tăng hay giảm bao nhiêu lần ?

(2) Khi áp suất của hệ tăng lên 3 lần thì tốc độ phản ứng tăng lên bao nhiêu lần ?

b) Cho phản ứng: $N_2\ (k) + 3H_2\ (k) \rightleftharpoons 2NH_3\ (k)$

Sau một thời gian, nồng độ các chất như: $[N_2] = 3M$; $[H_2] = 2M$; $[NH_3] = 4M$. Tính nồng độ ban đầu của N_2 và H_2.

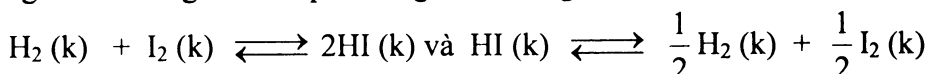
12. Khi đun nóng HI trong bình kín, xảy ra phản ứng sau:



$$2HI\ (k) \rightleftharpoons H_2\ (k) + I_2\ (k)\ ;\ \Delta H > 0$$

a) Ở một nhiệt độ nào đó, hằng số cân bằng K_C của phản ứng là $\frac{1}{81}$. Tính xem có bao nhiêu phần trăm HI bị phân hủy.

b) Tính hằng số cân bằng của các phản ứng sau ở cùng nhiệt độ như trên :



$$H_2\ (k) + I_2\ (k) \rightleftharpoons 2HI\ (k) \text{ và } HI\ (k) \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2\ (k) + \frac{1}{2}I_2\ (k)$$

13. Cho 0,15 mol $CaCO_3$ (r) vào bình chân không dung tích 1 lít để thực hiện phản ứng sau : $CaCO_3\ (r) \rightleftharpoons CaO\ (r) + CO_2\ (k)$

Ở nhiệt độ 800^0C, hằng số cân bằng $K_C = 4.10^{-3}$

Ở nhiệt độ 850^0C, hằng số cân bằng $K_C = 10^{-2}$

Tính hiệu suất chuyển hóa $CaCO_3$ thành CaO và CO_2 (% $CaCO_3$ bị phân hủy) khi đạt đến trạng thái cân bằng ở hai nhiệt độ trên. So sánh các kết quả thu được và hãy rút ra kết luận và giải thích.

14. Có cân bằng sau: $N_2O_4(k) \rightleftharpoons 2NO_2\,(k)$

a) Cho 9,2 gam N_2O_4 vào bình kín dung tích 5,864 lít ở 25^0C. Lúc cân bằng áp suất của hỗn hợp khí trong bình là 0,5 atm. Tính áp suất riêng phần của N_2O_4 và NO_2 lúc cân bằng.

b) Nếu tăng áp suất của hệ lúc cân bằng lên 0,75 atm thì áp suất riêng phần của NO_2 và N_2O_4 lúc này là bao nhiêu ? Kết quả có phù hợp với nguyên lí Le Chatelier hay không ?

15. X là hỗn hợp của SO_2 và O_2, có tỉ khối so với H_2 là 22,4. Nung nóng X một thời gian trong bình kín có chất xúc tác thích hợp, thu được hỗn hợp khí có tỉ khối so với H_2 là 26,67. Tính hiệu suất của phản ứng tổng hợp SO_3.

16. Cho phản ứng: $2SO_2\,(k) + O_2\,(k) \rightleftharpoons 2SO_3\,(k) \quad \Delta H = -198\ kJ$

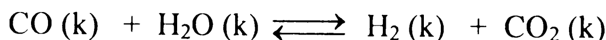
a) Giả sử ở một nhiệt độ nào đó, hỗn hợp cân bằng trong bình kín dung tích 1 lít có các thành phần sau đây: $[SO_3] = 0{,}45\ M$; $[O_2] = 0{,}2M$; $[SO_2] = 0{,}15M$

b) Giảm thể tích của của bình phản ứng xuống thì cân bằng chuyển dịch theo chiều nào (nhiệt độ không đổi) ?

c) Nếu tăng nhiệt độ lên, cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều nào ?

d) Dự đoán điều kiện đúng để thực hiện sự điều chế SO_3 trong công nghiệp trên phương diện cân bằng hóa học và thực tế sản xuất.

17. Ở nhiệt độ 1396K và áp suất $1{,}0133.10^5\ N.m^{-2}$. Hãy tính hằng số cân bằng của phản ứng điều chế khí than ướt:



$$CO\,(k) + H_2O\,(k) \rightleftharpoons H_2\,(k) + CO_2\,(k)$$

Biết: - Độ phân li của hơi nước thành hiđro và oxi là $0{,}567.10^{-4}$.

- Độ phân li của cacbon đioxit thành cacbon oxit và oxi là $1{,}551.10^{-4}$.

18. Cho phản ứng:

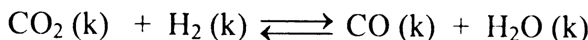


$$N_2O_4\,(k) \rightleftharpoons 2NO_2\,(k) \quad \Delta H = -61{,}5\ kJ$$

a) Cân bằng được thiết lập xuất phát từ a mol N_2O_4. Thiết lập biểu thức $K_P = f(P, \alpha)$, trong đó P là áp suất của hệ lúc cân bằng, α là độ phân li của N_2O_4.

b) Nếu có 1,588 gam N_2O_4 trong bình dung tích 0,50 lít ở 25^0C và P lúc cân bằng là 1,0 atm thì α, K_P và áp suất riêng phần của NO_2, N_2O_4 lúc cân bằng là bao nhiêu?

19. Cho phản ứng:



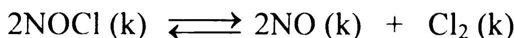
$$CO_2\,(k) + H_2\,(k) \rightleftharpoons CO\,(k) + H_2O\,(k)$$

a) Hằng số cân bằng của phản ứng ở 850^0C bằng 1. Nồng độ ban đầu của CO_2 và H_2 là 0,2M và 0,8M. Tìm nồng độ 4 chất ở thời điểm cân bằng.

b) Tính hằng số cân bằng của phản ứng (K_P) ở 25^0C. Cho biết:

Chất	H_2 (k)	CO_2 (k)	CO (k)	H_2O (k)
ΔH^0_{298} (kJ/mol)	0	-393,509	-110,525	-241,818
S_{298} (J/molK)	130,575	213,63	197,565	188,716

20. Xét cân bằng:



$$2NOCl\ (k) \rightleftharpoons 2NO\ (k) + Cl_2\ (k)$$

Các dữ liệu nhiệt động cho ở bảng sau:

	NOCl	NO	Cl_2
ΔH^0_{298} (kJ/mol)	51,71	90,25	0
S_{298} (J/molK)	26,4	21,1	22,3

Cho rằng ΔH, ΔS thay đổi theo nhiệt độ không đáng kể.

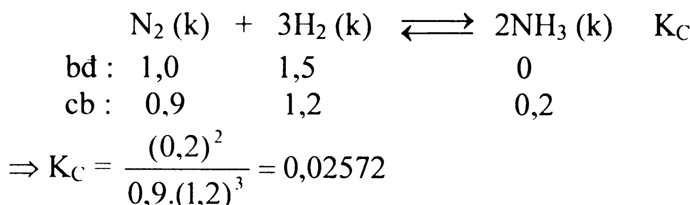
a) Tính K_P của phản ứng ở 298K.

b) Tính K'_P của phản ứng ở 475K.

c) Cho 2,00 gam NOCl vào bình chân không có dung tích 2,00 lít. Tính áp suất trong bình lúc cân bằng ở 298K và ở 475K.

C. HƯỚNG DẪN GIẢI

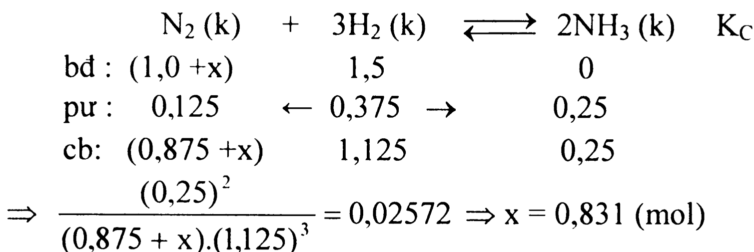
1. Vì thể tích bình 1 lít nên số mol bằng nồng độ mol



	N_2 (k)	+ $3H_2$ (k)	⇌ $2NH_3$ (k)	K_C
bđ :	1,0	1,5	0	
cb :	0,9	1,2	0,2	

$$\Rightarrow K_C = \frac{(0,2)^2}{0,9.(1,2)^3} = 0,02572$$

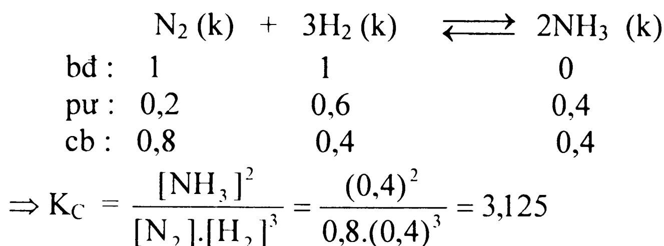
Gọi x là số mol N_2 cần thêm vào bình để hiệu suất phản ứng đạt 25%. Ta có :



	N_2 (k)	+ $3H_2$ (k)	⇌ $2NH_3$ (k)	K_C
bđ :	(1,0 +x)	1,5	0	
pư :	0,125	← 0,375 →	0,25	
cb:	(0,875 +x)	1,125	0,25	

$$\Rightarrow \frac{(0,25)^2}{(0,875 + x).(1,125)^3} = 0,02572 \Rightarrow x = 0,831\ (mol)$$

2.

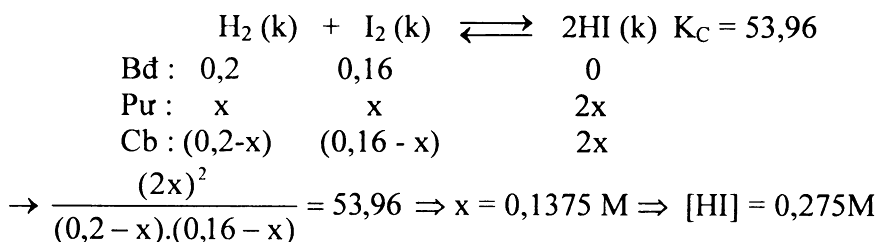


	N_2 (k)	+ $3H_2$ (k)	⇌ $2NH_3$ (k)
bđ :	1	1	0
pư :	0,2	0,6	0,4
cb :	0,8	0,4	0,4

$$\Rightarrow K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2].[H_2]^3} = \frac{(0,4)^2}{0,8.(0,4)^3} = 3,125$$

3.

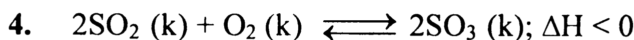
$$C_{H_2} = \frac{4}{2.10} = 0,2M\ ;\ C_{I_2} = \frac{406,4}{10.254} = 0,16M$$



$$H_2 (k) + I_2 (k) \rightleftharpoons 2HI (k) \quad K_C = 53,96$$

	H_2	I_2	$2HI$
Bđ :	0,2	0,16	0
Pư :	x	x	2x
Cb :	(0,2-x)	(0,16 - x)	2x

$$\rightarrow \frac{(2x)^2}{(0,2-x).(0,16-x)} = 53,96 \Rightarrow x = 0,1375 \text{ M} \Rightarrow [HI] = 0,275M$$



4. $2SO_2 (k) + O_2 (k) \rightleftharpoons 2SO_3 (k); \Delta H < 0$

(1) Tăng nhiệt độ cân bằng chuyển dịch theo chiều thu nhiệt (chiều nghịch) làm giảm nhiệt độ của môi trường xuống vì $\Delta H < 0$ nên chiều thuận là chiều toả nhiệt.

(2) Tăng áp suất chung của hệ phản ứng, cân bằng chuyển dịch theo chiều giảm số mol khí (chiều thuận).

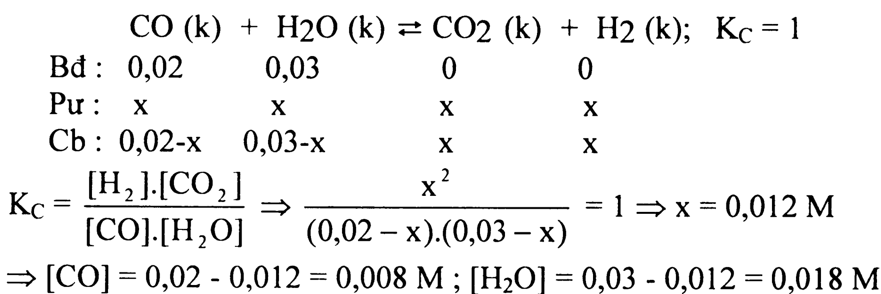
(3) Hạ nhiệt độ cân bằng chuyển dịch theo chiều tăng nhiệt (chiều thuận)

(4) Dùng thêm chất xúc tác V_2O_5 cân bằng không chuyển dịch vì chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng thuận và nghịch với số lần bằng nhau.

(5) Giảm nồng độ SO_3 cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận làm tăng nồng độ SO_3 lên.

(6) giảm áp suất chung của hệ phản ứng cân bằng chuyển dịch theo chiều tăng số mol khí (chiều nghịch).

5. $C_{CO} = \frac{5,6}{28.10} = 0,02\,M$; $C_{H_2O} = \frac{5,4}{18.10} = 0,03\,M$



$$CO (k) + H_2O (k) \rightleftharpoons CO_2 (k) + H_2 (k); \quad K_C = 1$$

	CO	H_2O	CO_2	H_2
Bđ :	0,02	0,03	0	0
Pư :	x	x	x	x
Cb :	0,02-x	0,03-x	x	x

$$K_C = \frac{[H_2].[CO_2]}{[CO].[H_2O]} \Rightarrow \frac{x^2}{(0,02-x).(0,03-x)} = 1 \Rightarrow x = 0,012 \text{ M}$$

$$\Rightarrow [CO] = 0,02 - 0,012 = 0,008 \text{ M} ; [H_2O] = 0,03 - 0,012 = 0,018 \text{ M}$$

6. $\frac{v_2}{v_1} = 2^{\frac{t_2-t_1}{10}} \Rightarrow \frac{v_2}{v_1} = 2^{\frac{80-20}{10}} = 2^6$

Khi nhiệt độ tăng từ 20^0C đến 80^0C thì tốc độ phản ứng tăng lên 2^6 lần

$\Rightarrow$ Thời gian giảm xuống 2^6 lần.

Thời gian để hoà tan hết mẫu kẽm trong dung dịch HCl ở 80^0C là

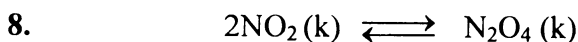
$\frac{6.60}{2^6} = 5,625$ giây.

7. a) Tăng nhiệt độ cân bằng chuyển dịch theo chiều thu nhiệt (chiều nghịch) vì $\Delta H < 0$

b) Tăng áp suất cân bằng chuyển dịch theo chiều giảm số mol khí (chiều nghịch).

c) Dùng chất xúc tác cân bằng không chuyển dịch vì chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng thuận và nghịch lên với số lần như nhau.

8.



$$2NO_2\,(k) \rightleftharpoons N_2O_4\,(k)$$

bđ : $0,4$

pư : $2x \rightarrow x$

còn : $0,4 - 2x$

$\Rightarrow C_M$ khí $= 0,4 - 2x + x = 0,3 \Rightarrow x = 0,1$ mol/l

$$\Rightarrow \bar{v} = \frac{\Delta C_{NO_2}}{\Delta t} = \frac{0,4 - 0,2}{20} = 0,01(mol/l.s)$$

10. a) Gọi [CO] lúc tốc độ V_1 là x, gọi [CO] lúc tốc độ V_2 là y

$$V_2 = 16V_1;\ V_1 = kx^2;\ V_2 = ky^2 \Rightarrow ky^2 = 16kx^2 \Rightarrow y = 4x$$

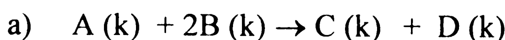
$\Rightarrow$ [CO] tăng lên 4 lần

b) $V_1 = k[CO].[Cl_2] = k.0,4.0,3 = 0,12k$; $V_2 = k[CO].[Cl_2] = k.0,8.0,6 = 0,48k$

$\Rightarrow V_2 = 4V_1 \Rightarrow$ Tốc độ phản ứng tăng lên 4 lần

11.

a)

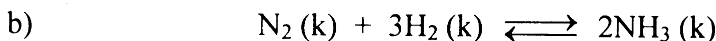


$$A\,(k) + 2B\,(k) \rightarrow C\,(k) + D\,(k)$$

$$V = k[A][B]^2$$

- Khi nồng độ chất B tăng lên 4 lần và nồng độ chất A không đổi thì tốc độ phản ứng tăng lên $4^2 = 16$ lần
- Khi áp suất của hệ tăng lên 3 lần thì nồng độ chất A và B đều tăng lên 3 lần $\rightarrow$ tốc độ phản ứng tăng lên $3^3 = 27$ lần

b)



$$N_2\,(k) + 3H_2\,(k) \rightleftharpoons 2NH_3\,(k)$$

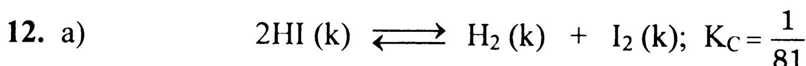
	N_2		H_2		NH_3
Ban đầu:	a		b		0
Phản ứng:	x	$\rightarrow$	3x	$\rightarrow$	2x
Cân bằng:	3		2		4

$\Rightarrow [NH_3] = 2x = 4 \Rightarrow x = 2M$

$[N_2] = a - x = 3 \Rightarrow a = 3 + x = 3 + 2 = 5M$

$[H_2] = b - 3x = 2 \Rightarrow b = 2 + 3x = 2 + 6 = 8M$

12. a)

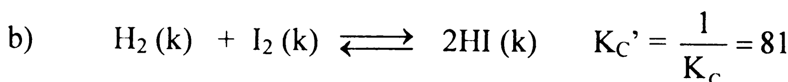


$$2HI\,(k) \rightleftharpoons H_2\,(k) + I_2\,(k);\ K_C = \frac{1}{81}$$

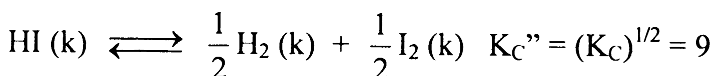
	HI		H_2		I_2
Ban đầu:	x		0		0
Phản ứng:	x_1	$\rightarrow$	$0,5x_1$	$\rightarrow$	$0,5x_1$
Cân bằng:	$x - x_1$		$0,5x_1$		$0,5x_1$

$$K_C = \frac{[H_2].[I_2]}{[HI]^2} \Rightarrow \frac{(0,5x_1)^2}{(x - x_1)^2} = \frac{1}{81} \Rightarrow \frac{x_1}{x} = \frac{1}{5,5} = 0,1818(= 18,18\%)$$

b)



$$H_2\,(k) + I_2\,(k) \rightleftharpoons 2HI\,(k) \qquad K_C' = \frac{1}{K_C} = 81$$



$$HI\,(k) \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2\,(k) + \frac{1}{2}I_2\,(k) \quad K_C'' = (K_C)^{1/2} = 9$$

13. $CaCO_3\,(r) \rightleftharpoons CaO\,(r) + CO_2\,(k);\quad K_C$

	$CaCO_3\,(r)$	$CaO\,(r)$	$CO_2\,(k)$
Ban đầu:	0,15	0	0
Phản ứng:	x	x	x
Cân bằng:	0,15 – x	x	x

$\Rightarrow K_C = [CO_2] = x$

Hiệu suất chuyển hóa $CaCO_3$: $H = \dfrac{x.100\%}{0,15} = \dfrac{K_C.100\%}{0,15}$

Ở nhiệt độ 800^0C, hằng số cân bằng $K_C = 4.10^{-3} \Rightarrow H = \dfrac{4.10^{-3}.100\%}{0,15} = 2,67\%$

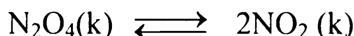
Ở nhiệt độ 850^0C, hằng số cân bằng $K_C = 10^{-2} \Rightarrow H = \dfrac{10^{-2}.100\%}{0,15} = 6,67\%$

$\Rightarrow H\,(850^0C) > H\,(800^0C)$

Vậy khi tăng nhiệt độ thì hiệu suất chuyển hóa $CaCO_3$ tăng vì hằng số cân bằng K_C của phản ứng phân hủy $CaCO_3$ tăng.

14.

a) $n_{N_2O_4} = \dfrac{9,2}{92} = 0,1\,(mol)$



$N_2O_4(k) \rightleftharpoons 2NO_2\,(k)$

	$N_2O_4(k)$	$2NO_2\,(k)$
Ban đầu:	0,1	0
Phản ứng:	x	2x
Cân bằng:	0,1 – x	2x

Số mol hỗn hợp khí khi cân bằng là:

$$0,1 - x + 2x = 0,1 + x = \frac{PV}{RT} = \frac{0,5.5,864}{0,082(273+25)} = 0,12 \Rightarrow x = 0,02\text{ mol}$$

$$P_{NO_2} = \frac{n_{NO_2}}{n_{hh}}.P_h = \frac{2.0,02}{0,12}.0,5 = 0,167\text{ atm}$$

$$P_{N_2O_4} = P_h - P_{NO_2} = 0,5 - 0,167 = 0,333\text{ atm}$$

b) Hằng số cân bằng của phản ứng:

$$K_P = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} = \frac{(0,167)^2}{0,333} = 8,375.10^{-2}$$

Gọi a là áp suất riêng phần của NO_2 ⇒ Áp suất riêng phần của N_2O_4 là (0,75 – a) atm

$$\frac{a^2}{(0,75-a)} = 8,375.10^{-2} \Rightarrow a^2 + 8,375.10^{-2}a - 6,28125.10^{-2} = 0$$

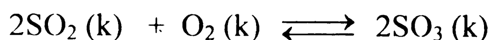
$$\Rightarrow a = 0,212\text{ atm} = P_{NO_2};\ P_{N_2O_4} = 0,75 - 0,212 = 0,538\text{ atm}$$

$P_{hệ}$ (atm)	0,5	0,75
$\dfrac{P_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}$	$\dfrac{0,167}{0,333} = 0,501$	$\dfrac{0,212}{0,538} = 0,394$

Như vậy, khi tăng áp suất của hệ thì cân bằng đã chuyển dịch theo chiều nghịch làm giảm nồng độ NO_2 và tăng nồng độ N_2O_4, nghĩa là cân bằng đã chuyển dịch theo chiều làm giảm số mol khí của hệ xuống, điều đó phù hợp với nguyên lí Le Chatelier.

15. Gọi x, y lần lượt là số mol ban đầu của SO_2 và O_2. Ta có:

$$\frac{64x + 32y}{x + y} = 2.22,4 \rightarrow y = 1,5x$$



$$2SO_2\,(k) + O_2\,(k) \rightleftharpoons 2SO_3\,(k)$$

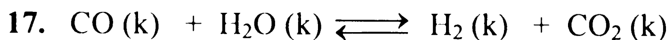
Ban đầu:	x	1,5x	0
Phản ứng:	xh →	0,5xh →	xh
Cân bằng:	x(1 – h)	1,5x - 0,5xh	xh

$\Rightarrow n_s = x(1 - h) + 1,5x - 0,5xh + xh = 2,5x - 0,5xh$

$n_t = x + 1,5x = 2,5x$

Ta có: $\dfrac{n_S}{n_t} = \dfrac{\overline{M}_t}{\overline{M}_s} \rightarrow \dfrac{2,5 - 0,5h}{2,5} = \dfrac{22,4}{26,67} \Rightarrow h = 0,8$ (=80%)

16. Bạn đọc tự giải. Đáp số: 75%



17. $CO\,(k) + H_2O\,(k) \rightleftharpoons H_2\,(k) + CO_2\,(k)$

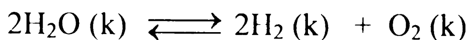
Theo định luật tác dụng khối lượng: $K_p = \dfrac{P_{CO_2}.P_{H_2}}{P_{CO}.P_{H_2O}}$

Giá trị K_p của phản ứng trên có thể tính từ hằng số phân li của H_2O và CO_2.



$$2CO_2\,(k) \rightleftharpoons 2CO\,(k) + O_2\,(k)$$

$$K_{P(CO_2)} = \frac{P^2_{CO}.P_{O_2}}{P^2_{CO_2}} \quad (1)$$



$$2H_2O\,(k) \rightleftharpoons 2H_2\,(k) + O_2\,(k)$$

$$K_{P(H_2O)} = \frac{P^2_{H_2}.P_{O_2}}{P^2_{H_2O}} \quad (2)$$

Vì khi tạo thành khí than ướt, CO_2 tồn tại cùng với hơi H_2O nên nồng độ cân bằng của O_2 khi phân li CO_2 và hơi H_2O là bằng nhau. Do vậy, chia (2) cho (1), ta được:

$$\frac{K_{P(H_2O)}}{K_{P(CO_2)}} = \frac{P^2_{CO_2}.P^2_{H_2}.P_{O_2}}{P^2_{H_2O}.P^2_{CO}.P_{O_2}} = \frac{P^2_{CO_2}.P^2_{H_2}}{P^2_{H_2O}.P^2_{CO}} = K_P^2 \Rightarrow K_P = \sqrt{\frac{K_{P(H_2O)}}{K_{P(CO_2)}}}$$

Để giải bài toán này, ta biểu diễn hằng số cân bằng của phản ứng phân li hơi nước và cacbon đioxit qua áp suất tổng cộng và độ phân li:

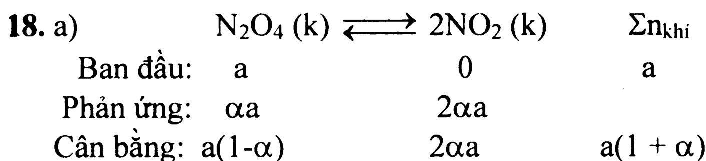
$$P_{CO} = \frac{2\alpha_1}{2+\alpha_1}P;\ P_{O_2} = \frac{\alpha_1}{2+\alpha_1}P;\ P_{CO_2} = \frac{2(1-\alpha_1)}{2+\alpha_1}P$$

Thay vào (1): $K_{P(CO_2)} \approx \frac{P^3_{\alpha_1}}{P^3_{\alpha_2}} = 1,890.10^{-8}$ (vì $\alpha_1 << 1$)

Thay vào (2) ta có:

$$K_{P(H_2O)} \approx \frac{P^3_{\alpha_1}}{2} = 0,9234.10^{-8} \text{ (vì } \alpha_2 << 1) \Rightarrow K_P = \sqrt{\frac{0,9234.10^{-8}}{1,890.10^{-8}}} = 0,699$$

18. a)



	N_2O_4 (k) $\rightleftarrows$	$2NO_2$ (k)	$\Sigma n_{khí}$
Ban đầu:	a	0	a
Phản ứng:	αa	$2\alpha a$	
Cân bằng:	$a(1-\alpha)$	$2\alpha a$	$a(1+\alpha)$

Áp suất riêng phần tại cân bằng:

$$\left.\begin{aligned} P_{NO_2} &= \frac{2\alpha a}{a(1+\alpha)}P = \frac{2\alpha}{1+\alpha}P \\ P_{N_2O_4} &= \frac{a(1-\alpha)}{a(1+\alpha)}P = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}P \end{aligned}\right\} \Rightarrow K_P = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha^2 P}{1-\alpha^2}$$

b) Ta có: $a = \frac{1,588}{92} = 0,01726 = 1,726.10^{-2}$ mol

$$\Rightarrow \Sigma n_{khí} = a(1+\alpha) = 1,726.10^{-2}(1+\alpha) = \frac{PV}{RT} = \frac{1.0,5}{0,082.298} = 0,02046$$

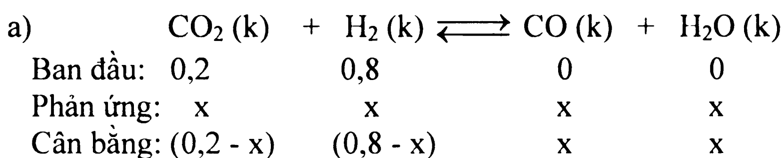
$\Rightarrow \alpha = 0,1854$ (18,54%)

$$K_P = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha^2 P}{1-\alpha^2} = \frac{4.0,1854^2.1}{1-0,1854^2} = 0,1424$$

$$P_{NO_2} = \frac{2\alpha P}{1+\alpha} = \frac{2.0,1854.1}{1+0,1854} = 0,3128\text{(atm)}$$

$$P_{N_2O_4} = \frac{(1-\alpha)P}{1+\alpha} = \frac{(1-0,1854).1}{1+0,1854} = 0,6872\text{(atm)}$$

19.



a)	CO_2 (k) +	H_2 (k) $\rightleftarrows$	CO (k) +	H_2O (k)
Ban đầu:	0,2	0,8	0	0
Phản ứng:	x	x	x	x
Cân bằng:	(0,2 - x)	(0,8 - x)	x	x

Ta có: $K_C = \dfrac{x^2}{(0,2-x)(0,8-x)} = 1 \Rightarrow x = 0,16M$

Vậy:

$[CO_2] = 0,2 - 0,16 = 0,04M$; $[H_2] = 0,8 - 0,16 = 0,64M$

$[CO] = [H_2O] = 0,16M$

b) Ta có:

ΔH^0_{298} (phản ứng) = -110,525 + (-241,818) - (-393,509) = 41,166 kJ/mol

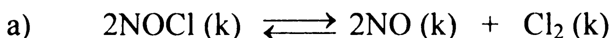
ΔS^0_{298} (phản ứng) = 197,565 + 188,716 - (213,63 + 130,575) = 42,076 kJ/mol

Mà:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} = -RTlnK_P$$

$$\Rightarrow K_P = e^{-\frac{\Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298}}{RT}} = e^{-\frac{41,166.10^3 - 298.42,076}{8,314.298}} = 9,592.10^{-6}$$

20.



a) $2NOCl\ (k) \rightleftarrows 2NO\ (k) + Cl_2\ (k)$

Ta có:

ΔH^0_{298} (phản ứng) = 2.90,25 - 2.51,71 = 77,08 kJ.mol^{-1} = 77,08.10^3 J.mol^{-1}

ΔS^0_{298} (phản ứng) = 2.21,1 + 22,3 - 2.26,4 = 11,7 J.mol^{-1}.K^{-1}

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} = -RTlnK_P$$

$$\Rightarrow K_P = e^{-\frac{\Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298}}{RT}} = e^{-\frac{77,08.10^3 - 298.11,7}{8,314.298}} = 1,26.10^{-13}$$

b) Cho rằng ΔH, ΔS thay đổi theo nhiệt độ không đáng kể nên:

$$\Rightarrow K'_P = e^{-\frac{\Delta H^0_{298} - 475\Delta S^0_{298}}{475R}} = e^{-\frac{77,08.10^3 - 475.11,7}{8,314.475}} = 1,36.10^{-8}$$

c) Ở 298K và ở 475K, K_P và K'_P đều rất nhỏ nên ta có thể coi như NOCl phân hủy không đáng kể $\Rightarrow n_{khí} = n_{NOCl}$ ban đầu = 0,03 mol

$$P_{298} = \frac{nRT}{V} = \frac{0,03.0,082.298}{2} = 0,367\,atm$$

$$P_{475} = \frac{nRT}{V} = \frac{0,03.0,082.475}{2} = 0,584\,atm$$

CHUYÊN ĐỀ 8.	ĐIỆN HÓA HỌC

A. LÍ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. SỰ ĐIỆN LI

1. Định nghĩa: Quá trình phân li các chất trong nước ra thành ion gọi là sự điện li. Những chất tan trong nước phân li ra ion gọi là những chất điện li. Vậy axit, bazơ và muối là những chất điện li. Sự điện li biểu diễn bằng phương trình điện li.



$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$



$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

2. Chất điện li mạnh - chất điện li yếu - chất không điện li

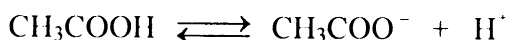
a) Chất điện li mạnh là chất khi tan trong nước, các phân tử hoà tan đều phân li ra ion (trong phương trình điện li dùng dấu mũi tên →). *Thí dụ:*



$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$

Những chất điện li mạnh bao gồm:
- Hầu hết các muối như: KNO_3, NH_4Cl, $CuSO_4$,...
- Các axit mạnh như: HCl, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, $HMnO_4$,...
- Các bazơ mạnh (bazơ tan) như: bazơ kiềm, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$,....

b) Chất điện li yếu là chất khi tan trong nước chỉ có một phần số phân tử hoà tan phân li ra ion, phần còn lại vẫn tồn tại dưới dạng phân tử trong dung dịch. Quá trình điện li là quá trình thuận nghịch (trong phương trình điện li dùng mũi tên hai chiều). *Thí dụ :*

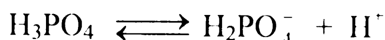


$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$

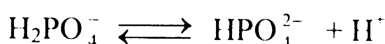
Những chất điện li yếu bao gồm:
- Các axit yếu: RCOOH, H_2CO_3, H_2SO_3, HNO_2, H_3PO_4, H_2S,...
- Các bazơ yếu: NH_4OH, H_2O và các hiđroxit không tan.

c) Chất không điện li là những chất khi tan vào nước hoàn toàn không phân li thành các ion. Chúng có thể là những chất rắn như glucozơ $C_6H_{12}O_6$, chất lỏng như CH_3CHO, C_2H_5OH,...

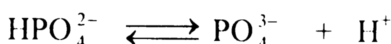
Chú ý: Đối với đa axit hoặc đa bazơ yếu sẽ phân li theo từng nấc:



$H_3PO_4 \rightleftarrows H_2PO_4^- + H^+$



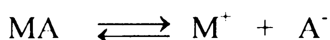
$H_2PO_4^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H^+$



$HPO_4^{2-} \rightleftarrows PO_4^{3-} + H^+$

3. Độ điện li α

Độ điện li α cho biết phần trăm chất tan phân li thành ion và được biểu diễn bằng tỉ số nồng độ mol của phân tử chất tan phân li thành ion (C) và nồng độ ban đầu của chất điện li (C_0):



$$MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

$$\boxed{\alpha = \frac{C}{C_0} = \frac{[M^+]}{C_0} = \frac{[A^-]}{C_0}}$$

- Nếu C = 0 $\Rightarrow$ chất MA không điện li ($\alpha = 0$)
- Nếu $C = C_0 \Rightarrow$ chất MA điện li hoàn toàn ($\alpha = 1$)

$\Rightarrow 0 < \alpha \leq 1$

Chú ý:

- Độ điện li α phụ thuộc vào bản chất của chất tan, vào nhiệt độ và nồng độ của dung dịch. Dung dịch càng loãng (C_0 càng nhỏ) thì α càng lớn.
- Đối với dung dịch axit yếu (α <1).



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad K_a$$

	HA	H^+	A^-
Ban đầu:	C_0	0	0
Phản ứng:	$C_0\alpha$	$C_0\alpha$	$C_0\alpha$
Cân bằng:	$(1-\alpha)C_0$	$C_0\alpha$	$C_0\alpha$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 C_0}{1-\alpha}$$

Giả sử $\alpha << 1 \Rightarrow 1 - \alpha \approx 1 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}$

- Đối với dung dịch bazơ yếu (α <1).



$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^- \quad K_b$$

Tương tự ta cũng có: $K_b = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 C_0}{1-\alpha}$

Giả sử $\alpha << 1 \Rightarrow 1 - \alpha << 1 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_0}}$

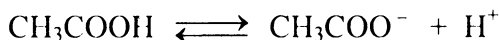
4. Axit - Bazơ - Muối

a) Axit

- Axit là chất khi tan trong nước phân li ra ion H^+ (theo A- re - ni - ut). *Thí dụ :*

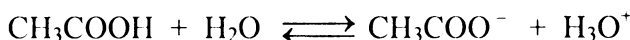


$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

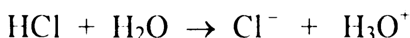
- Axit là chất nhường proton (H^+) để trở thành bazơ liên hợp, axit càng mạnh thì bazơ liên hợp với nó càng yếu và ngược lại (theo Bronstet). *Thí dụ :*



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

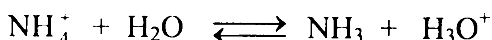
Như vậy theo thuyết Bronsted, axit có thể là:

– *Phân tử trung hòa*: HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, HNO_3, NH_4Cl, $CuCl_2$, ...



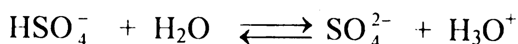
$$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$$

– *Cation*: NH_4^+, $Fe(H_2O)^{3+}$, $Al(H_2O)^{3+}$, $Cu(H_2O)^{2+}$,...



$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

– *Anion*: HSO_4^-



$$HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} + H_3O^+$$

b) Bazơ

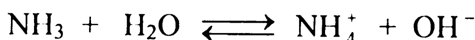
- Bazơ là chất khi tan trong nước phân li ra ion OH^- (theo A- re-ni - ut). *Thí dụ :*



$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

- Bazơ là chất có khả năng nhận proton (H^+) để trở thành axit liên hợp, bazơ càng mạnh thì bazơ liên hợp với nó càng yếu và ngược lại (theo Bronstet).

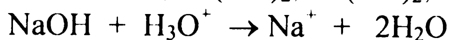
  Thí dụ :



$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

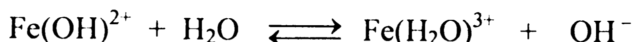
Như vậy theo thuyết Bronsted, bazơ có thể là:

– *Phân tử trung hòa*: NaOH, $Ba(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, NH_3, Na_2CO_3...



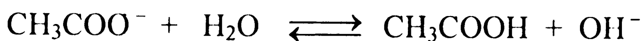
$$NaOH + H_3O^+ \rightarrow Na^+ + 2H_2O$$

– *Cation*: $Fe(OH)^{2+}$, $Al(OH)^{2+}$,...



$$Fe(OH)^{2+} + H_2O \rightleftarrows Fe(H_2O)^{3+} + OH^-$$

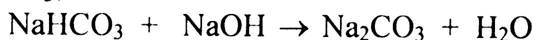
– *Anion*: CO_3^{2-}, S^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, CH_3COO^-,...



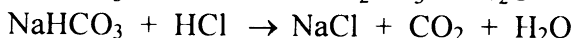
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

c) Chất lưỡng tính: Là hiđroxit khi tan trong nước vừa có thể phân li như axit, vừa có thể phân li như bazơ (hoặc vừa có khả năng nhường, vừa có khả năng nhận proton H^+). *Thí dụ :*

ZnO, Al_2O_3, PbO, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, H_2O, $NaHCO_4$, NaHS, $NaHSO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, ...



$$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$



$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + CO_2 + H_2O$$

d) Chất trung tính: Là chất không có khả năng nhường và cũng không có khả năng nhận proton (H^+). Chất trung tính bao gồm:

– *Cation kim loại mạnh*: Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+},...

– *Anion gốc axit mạnh*: ClO_4^-, NO_3^-, Cl^-, Br^-, I^-,...

5. Sự điện li của nước - pH của dung dịch.

a) Sự điện li của nước

Nước là chất điện li yếu: $H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$

hay viết đơn giản: $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$

Tích số nồng độ H^+ và OH^- trong nước nguyên chất hoặc trong nước không quá đặc ở mỗi nhiệt độ là hằng số, gọi là tích số ion của nước (kí hiệu K_W): $K_W = [H^+].[OH^-]$.

Ở 25^0C ta có:

$$K_W = [H^+].[OH^-] = 10^{-14} \quad (5.1)$$

Từ (5.1) ta suy ra:

– Môi trường axit: $[H^+] > [OH^-]$ và $[H^+] > 10^{-7}$.

– Môi trường trung tính: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

– Môi trường bazơ: $[H^+] < [OH^-]$ và $[H^+] < 10^{-7}$.

b) pH dung dịch: Là chỉ số để đo nồng độ (đặc, loãng) của dung dịch axit hay bazơ khi nồng độ của dung dịch nhỏ hơn 0,1 mol/l. Công thức tính:

$$pH = -\lg[H^+] \quad (5.2)$$

Logarit hoá hai vế của (5.1) ta có trong một dung dịch:

$$pH + pOH = 14 \quad (5.3)$$

Từ (5.3) suy ra:

– Môi trường axit: pH < 7.

– Môi trường trung tính: pH = 7.

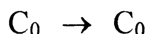
– Môi trường bazơ: pH > 7.

c) Cách tính pH của một dung dịch

• *Đối với dung dịch axit mạnh* ($\alpha = 1$).



$$HA \rightarrow H^+ + A^-$$



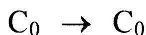
$$C_0 \rightarrow C_0$$

$\Rightarrow pH = -\lg[H^+] = -\lg C_0$

• *Đối với dung dịch bazơ mạnh* ($\alpha = 1$)



$$BOH \rightarrow OH^- + B^+$$



$$C_0 \rightarrow C_0$$

$\Rightarrow pOH = -\lg[OH^-] = -\lg C_0 \Rightarrow pH = 14 - pOH$

• *Đối với dung dịch axit yếu* ($\alpha < 1$).



$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \quad K_a$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{và} \quad pK_a = -\lg K_a$$

Vì $[H^+] = [A^-]$ hơn nữa lại là một axit yếu nên $C << C_0$

$\Rightarrow [HA] \approx C_0$ vậy ta có:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_0} \Rightarrow [H^+]^2 = K_aC_0 \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg C_0)$$

• *Đối với dung dịch bazơ yếu* ($\alpha < 1$):



$$BOH \rightleftarrows B^+ + OH^- \quad K_b$$

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \quad \text{và } pK_b = -\lg K_b$$

Tương tự như trường hợp axit yếu ta cũng có:

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \lg C_0) \Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \lg C_0)$$

Trong đó C_0 là nồng độ ban đầu của axit và bazơ.

6. Muối và sự thủy phân của muối

Muối là hợp chất khi tan trong nước phân li ra cation kim loại (hoặc cation NH_4^+) và anion gốc axit. *Thí dụ :*



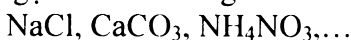
$$NH_4NO_3 \rightarrow NH_4^+ + NO_3^-$$



$$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$$

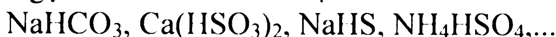
Khi hoà tan vào nước các muối sẽ phân li thành các ion và bị hiđrat hoá.

– Muối mà anion gốc axit của muối không còn hiđro có khả năng phân li ra ion H^+ được gọi là muối trung hoà. *Thí dụ:*



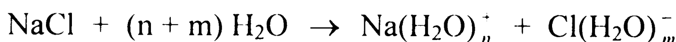
$NaCl$, $CaCO_3$, NH_4NO_3,...

– Muối mà anion gốc axit của muối vẫn còn hiđro có khả năng phân li ra ion H^+ được gọi là muối axit. *Thí dụ:*



$NaHCO_3$, $Ca(HSO_3)_2$, $NaHS$, NH_4HSO_4,...

a) Nếu muối tạo bởi axit mạnh và bazơ mạnh thì quá trình phân li chỉ dừng lại ở các ion bị hiđrat hoá và pH của dung dịch này không đổi (pH = 7) ⇒ quỳ tím không đổi màu. *Thí dụ :*



$$NaCl + (n+m)H_2O \rightarrow Na(H_2O)_n^+ + Cl(H_2O)_m^-$$



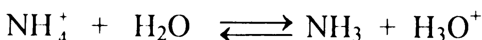
(hay đơn giản $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$)

b) Nếu muối tạo bởi axit mạnh và bazơ yếu thì khi thủy phân sẽ thu được dung dịch có môi trường axit (pH < 7) ⇒ quỳ tím hoá đỏ. *Thí dụ :*



$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

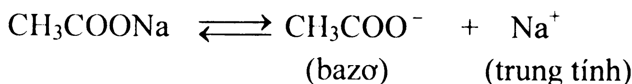
(axit) (trung tính)



$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

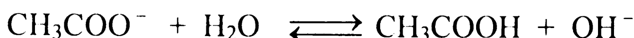
⇒ $[H_3O^+] > [OH^-]$ ⇒ dung dịch có môi trường axit (pH < 7).

c) Nếu muối tạo bởi axit yếu và bazơ mạnh thì khi thủy phân sẽ thu được dung dịch có môi trường bazơ (pH > 7) ⇒ quỳ tím hoá xanh. *Thí dụ :*



$$CH_3COONa \rightleftharpoons CH_3COO^- + Na^+$$

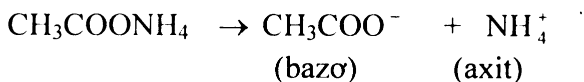
(bazơ) (trung tính)

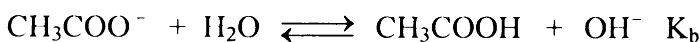


$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

⇒ $[OH^-] > [H_3O^+]$ ⇒ dung dịch có môi trường bazơ (pH >7).

d) Nếu muối tạo bởi axit yếu và bazơ yếu thì khi thủy phân để kết luận dung dịch thu được có môi trường nào ta phải dựa vào hằng số K_a, K_b của axit yếu và bazơ yếu. *Thí dụ :*


$CH_3COONH_4 \rightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$
(bazơ) (axit)


$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$ K_b


$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ K_a

– Nếu $K_a > K_b \Rightarrow [H_3O^+] > [OH^-] \Rightarrow pH < 7$.

– Nếu $K_a = K_b \Rightarrow [H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow pH = 7$.

– Nếu $K_a < K_b \Rightarrow [H_3O^+] < [OH^-] \Rightarrow pH > 7$.

7. Các phản ứng xảy ra trong dung dịch

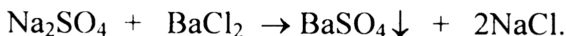
a) Phản ứng trao đổi ion

• ***Khái niệm:*** Phản ứng trao đổi ion trong dung dịch là phản ứng xảy ra có sự trao đổi ion giữa các chất điện li để tạo thành chất mới, trong đó, số oxi hoá của chúng trước và sau phản ứng không thay đổi.

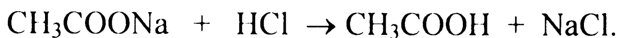
• ***Điều kiện xảy ra phản ứng trao đổi ion***

Phản ứng trao đổi ion chỉ xảy ra trong những trường hợp sau:

– *Sản phẩm của phản ứng có kết tủa tạo thành. Thí dụ :*


$Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaCl$.

– *Sản phẩm của phản ứng tạo chất điện li yếu. Thí dụ :*


$CH_3COONa + HCl \rightarrow CH_3COOH + NaCl$.

– *Sản phẩm của phản ứng tạo chất dễ bay hơi. Thí dụ :*


$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$


$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$

Chú ý:

1. Nếu trong số các chất tham gia có chất khó tan hoặc điện li yếu thì đối với chương trình phổ thông thường xảy ra 4 trường hợp sau:

– *Phản ứng do quan hệ đẩy:* axit (bazơ) mạnh hơn đẩy axit (bazơ) yếu hơn ra khỏi muối của nó. *Thí dụ :*


$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$

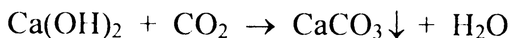

$CH_3COOH + NaHCO_3 \rightarrow CH_3COONa + CO_2\uparrow + H_2O$

– *Hợp chất ít tan chuyển thành hợp chất khó tan. Thí dụ :*

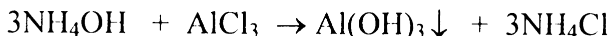
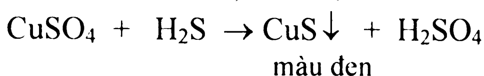
$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$

ít tan khó tan

– *NH_4OH điện li yếu cho kết tủa các hiđroxit khó tan. Thí dụ :*


$3NH_4OH + AlCl_3 \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$

– *H_2S điện li yếu cho kết tủa các sunfua kim loại nặng (Cu, Zn, Ag, ...) không tan trong axit mạnh (H_2SO_4, HCl). Thí dụ :*



$CuSO_4 + H_2S \rightarrow CuS\downarrow + H_2SO_4$

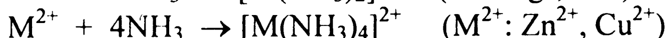
màu đen

2. Một số chất kết tủa có khả năng tạo phức chất tan

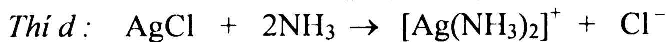
Bạc clorua và các hiđroxit của các kim loại đồng, bạc, kẽm không tan trong nước nhưng tan được trong dung dịch amniac dư do tạo thành phức chất tan.



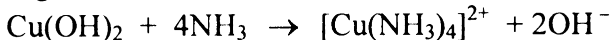
$$M^+ + 2NH_3 \rightarrow [M(NH_3)_2]^+ \quad (M^+: Ag^+, Cu^+)$$



$$M^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [M(NH_3)_4]^{2+} \quad (M^{2+}: Zn^{2+}, Cu^{2+})$$



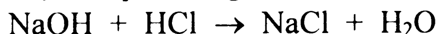
Thí d : $AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$



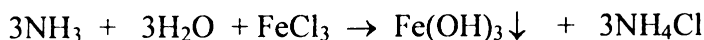
$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

b) Phản ứng axit - bazơ

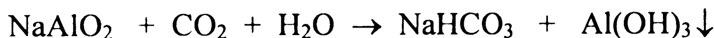
Phản ứng axit - bazơ là phản ứng trong đó có sự cho nhận proton H^+ (trường hợp đặc biệt của phản ứng trao đổi ion). *Thí dụ :*



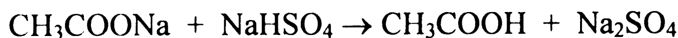
$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$



$$3NH_3 + 3H_2O + FeCl_3 \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$$



$$NaAlO_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + Al(OH)_3\downarrow$$



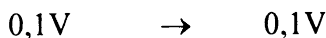
$$CH_3COONa + NaHSO_4 \rightarrow CH_3COOH + Na_2SO_4$$

Ví dụ 1: Trộn V lít dung dịch chứa NaOH 0,1M và $Ba(OH)_2$ 0,2M với 400 ml dung dịch chứa $HCl + HNO_3$ có pH = 2. Kết thúc phản ứng thu được dung dịch có pH = 4. Tính giá trị của V.

Giải



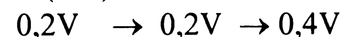
$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$



$$0{,}1V \rightarrow 0{,}1V$$



$$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$$



$$0{,}2V \rightarrow 0{,}2V \rightarrow 0{,}4V$$

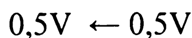
$$\Rightarrow \sum n_{OH^-} = 0{,}1V + 0{,}4V = 0{,}5V \text{ mol}$$

400 ml dung dịch chứa $HCl + HNO_3$ có pH = 2 $\Rightarrow n_{H^+} = 0{,}4.0{,}01 = 0{,}004$ mol

Dung dịch thu được có pH = 4 > 7 $\Rightarrow$ H^+ còn, OH^- hết



$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$



$$0{,}5V \leftarrow 0{,}5V$$

$$\Rightarrow n_{H^+} \text{ còn} = 0{,}004 - 0{,}5V = 10^{-4}.(V + 0{,}4) \Rightarrow V = 7{,}92 \text{ ml.}$$

Ví dụ 2: Nhỏ rất từ từ 30 ml dung dịch chứa HCl và HNO_3 có pH = 1 vào 10 ml dung dịch chứa Na_2CO_3 0,1M và $NaHCO_3$ 0,15M. Kết thúc phản ứng thu được dung dịch X và V lít CO_2 (đktc).

a) Tính giá trị của V.

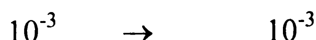
b) Tính thể tích dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,1M cần dùng để phản ứng vừa hết với dung dịch X.

Giải

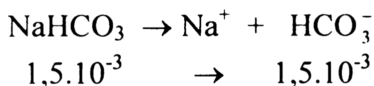
a) $n_{Na_2CO_3} = 0{,}01.0{,}1 = 0{,}001$ mol ; $n_{NaHCO_3} = 0{,}01.0{,}15 = 0{,}0015$ mol



$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

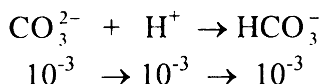


$$10^{-3} \rightarrow 10^{-3}$$



$$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$$
$$1{,}5.10^{-3} \rightarrow 1{,}5.10^{-3}$$

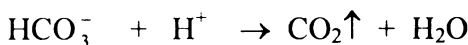
30 ml dung dịch chứa HCl và HNO_3 có pH = 1 $\Rightarrow n_{H^+} = 0{,}003$ mol



$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$$
$$10^{-3} \rightarrow 10^{-3} \rightarrow 10^{-3}$$

$\Rightarrow \sum n_{HCO_3^-} = 10^{-3} + 1{,}5.10^{-3} = 2{,}5.10^{-3}$ mol ;

n_{H^+} dư = 0,003 - 0,001 = 0,002 mol



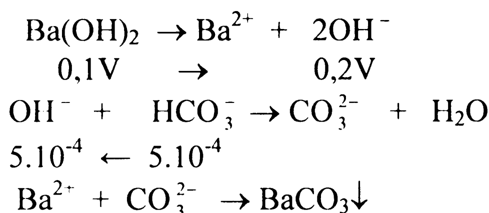
$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$
$$0{,}002 \leftarrow 0{,}002 \rightarrow 0{,}002$$

$\Rightarrow V_{CO_2} = 0{,}002.22{,}4 = 0{,}0448$ lít = 44,8 ml

b) Dung dịch X chứa : Na^+, Cl^-, NO_3^- và HCO_3^- : $2{,}5.10^{-3} - 2.10^{-3} = 5.10^{-4}$ mol

X + $Ba(OH)_2$:

Gọi V là thể tích dung dịch $Ba(OH)_2$ cần thêm vào để phản ứng vừa hết với dung dịch X. Ta có :



$$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$$
$$0{,}1V \rightarrow 0{,}2V$$
$$OH^- + HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$
$$5.10^{-4} \leftarrow 5.10^{-4}$$
$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow$$

$\Rightarrow 0{,}2V = 5.10^{-4} \Rightarrow V = 2{,}5.10^{-3}$ lít = 2,5 ml

Ví dụ 3: Trộn 100 ml dung dịch chứa HCl 0,1M và H_2SO_4 0,1M với 150 ml dung dịch chứa NaOH 0,1M và $Ba(OH)_2$ 0,05M, kết thúc các phản ứng thu được dung dịch X và m gam kết tủa.

a) Tính m.

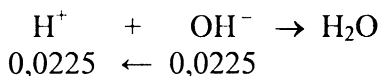
b) Tính pH của dung dịch X.

Giải

a) $n_{H^+} = n_{HCl} + 2n_{H_2SO_4} = 0{,}01 + 0{,}02 = 0{,}03$ mol ; $n_{SO_4^{2-}} = 0{,}01$ mol ;

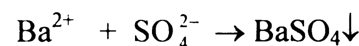
$n_{OH^-} = n_{NaOH} + 2n_{Ba(OH)_2} = 0{,}0225$ mol ;

$n_{Ba^{2+}} = n_{Ba(OH)_2} = 0{,}05.0{,}15 = 0{,}0075$ mol



$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$
$$0{,}0225 \leftarrow 0{,}0225$$

$\Rightarrow n_{H^+}$ còn = 0,03 - 0,0225 = 0,0075 mol



$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$
$$0{,}0075 \rightarrow 0{,}0075$$

$\Rightarrow$ m = 233.0,0075 = 1,7475 gam

b) $[H^+] = \dfrac{0,0075}{0,1+0,15} = 0,03M \Rightarrow pH = -lg[H^+] = -lg0,03 = 1,52$

Ví dụ 4: a) Hòa tan từng muối NaCl, NH_4Cl, $NaHSO_4$, Na_2S, $Cu(NO_3)_2$ vào nước thành 5 dung dịch, sau đó cho vào mỗi dung dịch một ít quỳ tím. Hỏi dung dịch có màu gì ? Tại sao ?

b) Trộn 250 ml dung dịch hỗn hợp gồm HCl 0,08M + H_2SO_4 0,01M với 250 ml dung dịch NaOH aM, được 500 ml dung dịch có pH = 12. Tính a.

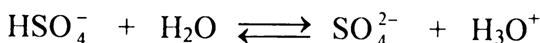
Giải

a)

- Dung dịch NaCl : Quỳ không đổi màu vì NaCl tạo bởi axit mạnh và bazơ mạnh
- Dung dịch $NaHSO_4$, NH_4Cl, $Cu(NO_3)_2$: Quỳ có màu đỏ vì các muối này bị thuỷ phân cho dung dịch có môi trường axit.



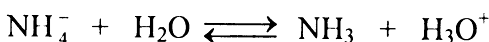
$$NaHSO_4 \rightarrow Na^+ + HSO_4^-$$



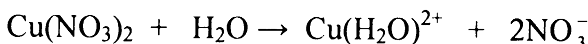
$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$$



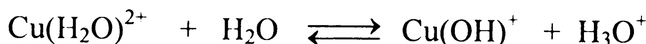
$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$



$$NH_4^- + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$



$$Cu(NO_3)_2 + H_2O \rightarrow Cu(H_2O)^{2+} + 2NO_3^-$$



$$Cu(H_2O)^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)^+ + H_3O^+$$

b) $n_{H^+} = 0,25.0,08 + 2.0,25.0,01 = 0,025$ (mol)

Dung dịch thu được có pH = 12 > 7 → OH^- còn, H^+ hết



$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

$$0,025 \rightarrow 0,025$$

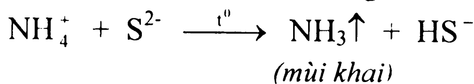
$$\Rightarrow [OH^-]_{còn} = \frac{0,25a - 0,025}{0,5} = 0,01 \Rightarrow a = 0,12M$$

Ví dụ 5: Có 5 lọ mất nhãn đựng một trong các dung dịch sau : NH_4Cl, $MgSO_4$, $ZnCl_2$, NaCl. Chỉ dùng thêm dung dịch K_2S làm thuốc thử. Hãy trình bày phương pháp hoá học để phân biệt các dung dịch trên. Viết phương trình hoá học xảy ra (nếu có) dưới dạng ion thu gọn.

Giải

Cho dung dịch K_2S tác dụng lần lượt với các dung dịch trên. Nhận ra :

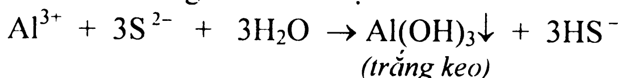
- Dung dịch NH_4Cl : Có khí thoát ra, mùi khai khi đun nóng.



$$NH_4^+ + S^{2-} \xrightarrow{t^0} NH_3\uparrow + HS^-$$

(mùi khai)

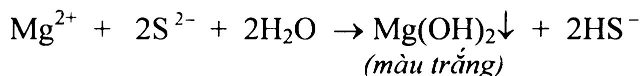
- Dung dịch $AlCl_3$: Có kết tủa trắng keo xuất hiện



$$Al^{3+} + 3S^{2-} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3HS^-$$

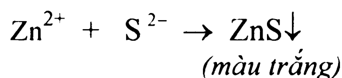
(trắng keo)

- Dung dịch NaCl : Không hiện tượng
- Dung dịch $MgSO_4$ và $ZnCl_2$: Có kết tủa trắng xuất hiện



$$Mg^{2+} + 2S^{2-} + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2HS^-$$

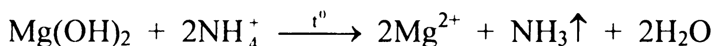
(màu trắng)



$$Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS\downarrow$$

(màu trắng)

Lọc lấy kết tủa cho phản ứng với dung dịch NH_4Cl đun nóng. Kết tủa nào tan là $Mg(OH)_2 \rightarrow$ Dung dịch ban đầu là $MgSO_4$.



$$Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \xrightarrow{t^0} 2Mg^{2+} + NH_3\uparrow + 2H_2O$$

Dung dịch còn lại là $ZnCl_2$.

Ví dụ 6: Trộn 100ml dung dịch X gồm $KHCO_3$ 1M và K_2CO_3 1M vào 100ml dung dịch Y gồm $NaHCO_3$ 1M và Na_2CO_3 1M thu được dung dịch Z. Nhỏ từ từ 100ml dung dịch A gồm H_2SO_4 1M và HCl 1M vào dung dịch Z thu được V lít CO_2 (đktc). Tính giá trị của V.

Giải

Dung dịch X và Y có cùng số mol HCO_3^- và CO_3^{2-} $\Rightarrow$ Dung dịch Z chứa: HCO_3^-: 0,2 mol; CO_3^{2-} : 0,2 mol.

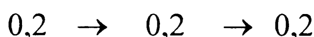
Dung dịch A chứa: $\begin{cases} HCl: & 0,1(mol) \\ H_2SO_4: & 0,1(mol) \end{cases}$

$\Rightarrow \Sigma n_{H^+} = 0,1 + 0,2 = 0,3$ mol

Khi nhỏ từ từ dung dịch A vào dung dịch Z: Phản ứng xảy ra theo thứ tự:

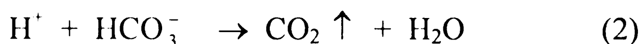


$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^- \qquad (1)$$

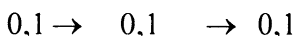


$$0,2 \rightarrow 0,2 \rightarrow 0,2$$

$n_{H^+\ dư} = 0,3 - 0,2 = 0,1$ mol; $n_{HCO_3^-} = 0,2 + 0,2 = 0,4$ mol.



$$H^+ + HCO_3^- \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O \qquad (2)$$

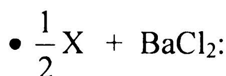


$$0,1 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,1$$

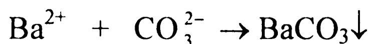
(2) $\Rightarrow V_{CO_2} = 0,1.22,4 = 2,24$ lít

Ví dụ 7: Cho m gam NaOH vào 2 lít dung dịch $NaHCO_3$ nồng độ a mol/l, thu được 2 lít dung dịch X. Lấy 1 lít dung dịch X tác dụng với dung dịch $BaCl_2$ (dư) thu được 11,82 gam kết tủa. Mặt khác, cho 1 lít dung dịch X vào dung dịch $CaCl_2$ (dư) rồi đun nóng, sau khi kết thúc các phản ứng thu được 7,0 gam kết tủa. Tính giá trị của a và m.

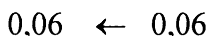
Giải



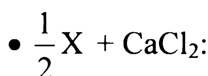
• $\frac{1}{2}X + BaCl_2$:



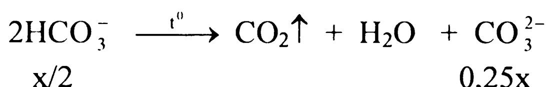
$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow$$



$$0,06 \leftarrow 0,06$$

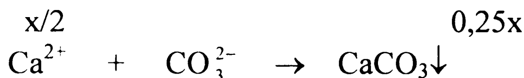


• $\frac{1}{2}X + CaCl_2$:



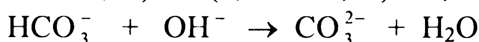
$$2HCO_3^- \xrightarrow{t^0} CO_2\uparrow + H_2O + CO_3^{2-}$$

$$x/2 \qquad\qquad\qquad\qquad 0,25x$$



$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow$$

$$(0,25x + 0,06) \rightarrow (0,25x + 0,06) = 0,07 \Rightarrow x = 0,04 \text{ mol}$$



$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

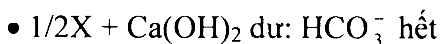
$$0,12 \leftarrow 0,12 \leftarrow 0,12$$

$$\Rightarrow \sum n_{HCO_3^-} = 0,12 + 0,04 = 0,16 \text{ mol} \Rightarrow a = 0,08 \text{ mol/l}$$

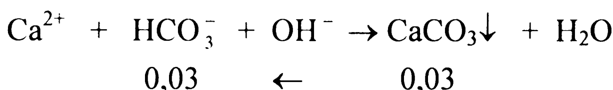
$$\Rightarrow m = 40.0,12 = 4,8 \text{ gam}$$

Ví dụ 8: Dung dịch X chứa các ion: Ca^{2+}, Na^+, HCO_3^- và Cl^-, trong đó số mol của ion Cl^- là 0,1. Cho 1/2 dung dịch X phản ứng với dung dịch NaOH (dư), thu được 2 gam kết tủa. Cho 1/2 dung dịch X còn lại phản ứng với dung dịch $Ca(OH)_2$ (dư), thu được 3 gam kết tủa. Mặt khác, nếu đun sôi đến cạn dung dịch X thì thu được m gam chất rắn khan. Tính giá trị của m.

Giải



• $1/2X + Ca(OH)_2$ dư: HCO_3^- hết



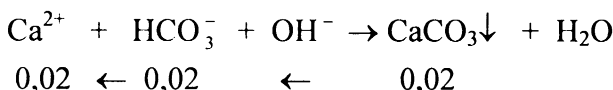
$$Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

$$0,03 \leftarrow 0,03$$

$$\Rightarrow n_{HCO_3^-}(X) = 0,06 \text{ mol}$$



• $1/2X$ + NaOH dư:



$$Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

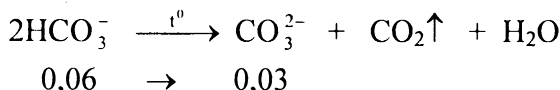
$$0,02 \leftarrow 0,02 \leftarrow 0,02$$

$$\Rightarrow n_{Ca^{2+}}(X) = 0,04 \text{ mol}$$

Theo ĐLBT điện tích:

$$2.0,04 + n_{Na^+} = 0,06 + 0,1 \rightarrow n_{Na^+} = 0,08 \text{ mol}$$

Khi đun sôi dung dịch X:



$$2HCO_3^- \xrightarrow{t^0} CO_3^{2-} + CO_2\uparrow + H_2O$$

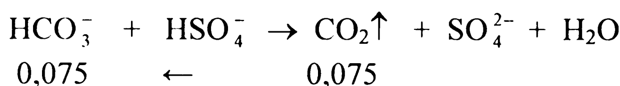
$$0,06 \rightarrow 0,03$$

$$\Rightarrow m = 40.0,04 + 23.0,08 + 35,5.0,1 + 60.0,03 = 8,79 \text{ gam}$$

Ví dụ 9: Dung dịch X chứa các ion: HCO_3^- ; Ba^{2+} ; Na^+ ; Cl^- ; tổng số mol Na^+ và Cl^- là 0,15 mol. Chia X thành hai phần bằng nhau. Cho phần 1 phản ứng với lượng dư dung dịch NaOH, kết thúc phản ứng thấy có 9,85 gam kết tủa xuất hiện. Cho dung dịch $NaHSO_4$ tới dư vào phần 2, sinh ra 1,68 lít khí CO_2 (đktc). Tính tổng khối lượng muối trong dung dịch X.

Giải

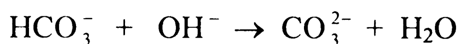
• $\frac{1}{2}X + NaHSO_4 : n_{CO_2} = \frac{1,68}{22,4} = 0,075\,mol$



$$HCO_3^- + HSO_4^- \rightarrow CO_2\uparrow + SO_4^{2-} + H_2O$$
$$0,075 \quad \leftarrow \quad 0,075$$

$\Rightarrow n_{HCO_3^-}(X) = 2.0,075 = 0,15\ mol$

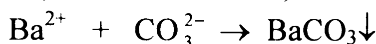
• $\frac{1}{2}X + NaOH : n_{BaCO_3} = \frac{9,85}{197} = 0,05\,mol < 0,075 \Rightarrow Ba^{2+}$ hết, CO_3^{2-} còn



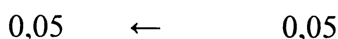
$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$



$$0,075 \quad \rightarrow \quad 0,075$$



$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow$$



$$0,05 \quad \leftarrow \quad 0,05$$

$\Rightarrow n_{Ba^{2+}}(X) = 2.0,05 = 0,1\ mol$

Mặt khác :

$$n_{Na^+} + n_{Cl^-} = 0,15 \quad (1)$$

Theo định luật bảo toàn điện tích :

$$2n_{Ba^{2+}} + n_{Na^+} = n_{HCO_3^-} + n_{Cl^-} \Rightarrow n_{Cl^-} - n_{Na^+} = 2.0,1 - 0,15 = 0,05 \quad (2)$$

Từ (1) và (2) :

$$n_{Cl^-} = 0,1\,mol \ ; \ n_{Na^+} = 0,05\,mol$$

Khối lượng muối trong X là

$$137.0,1 + 61.0,15 + 35,5.0,1 + 23.0,05 = 27,55\ gam$$

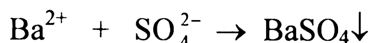
Ví dụ 10: Dung dịch X chứa: HCO_3^-, Ba^{2+}, Na^+ và 0,3 mol Cl^-. Cho 1/2X tác dụng với dung dịch NaOH dư, kết thúc phản ứng thu được 9,85 gam kết tủa. Mặt khác, cho lượng dư dung dịch $NaHSO_4$ vào 1/2X còn lại, sau phản ứng hoàn toàn thu được 17,475 gam kết tủa. Đun nóng toàn bộ lượng X trên tới phản ứng hoàn toàn, lọc bỏ kết tủa rồi cô cạn nước lọc thì thu được bao nhiêu gam muối khan ?

Giải

• $\frac{1}{2}X + NaHSO_4$ dư :



$$HCO_3^- + HSO_4^- \rightarrow SO_4^{2-} + CO_2\uparrow + H_2O$$



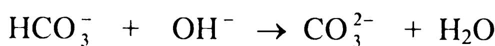
$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

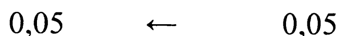


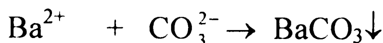
$$Ba^{2+} + HSO_4^- \rightarrow BaSO_4\downarrow + H^+ \quad \text{(nếu có)}$$

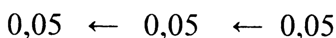
$\Rightarrow n_{Ba^{2+}}(X) = 2n_{BaSO_4} = 2.\frac{17,475}{233} = 0,15\,mol$

• $\frac{1}{2}X$ + NaOH dư : $n_{BaCO_3} = \frac{9,85}{197} = 0,05\,mol$


$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$


$0,05 \leftarrow 0,05$


$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow$

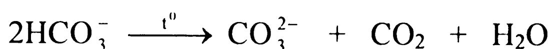

$0,05 \leftarrow 0,05 \leftarrow 0,05$

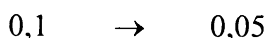
$\Rightarrow n_{HCO_3^-}(X) = 2.0,05 = 0,1$ mol

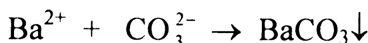
Theo định luật bảo toàn điện tích :

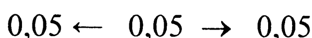
$$2n_{Ba^{2+}} + n_{Na^+} = n_{HCO_3^-} + n_{Cl^-} \Rightarrow n_{Na^+} = 0,1 + 0,3 - 2.0,15 = 0,1\,mol$$

Đun nóng X:


$2HCO_3^- \xrightarrow{t^0} CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O$


$0,1 \rightarrow 0,05$


$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow$


$0,05 \leftarrow 0,05 \rightarrow 0,05$

$\Rightarrow n_{Ba^{2+}}$ còn = 0,15 - 0,05 = 0,1 mol

Dung dịch nước lọc chứa $BaCl_2$ và NaCl.

$\Rightarrow m_{muối} = m_{BaCl_2} + m_{NaCl} = 208.0,1 + 58,5.0,1 = 26,65\,gam$

Ví dụ 11: Dung dịch X gồm 0,1 mol H^+, z mol Al^{3+}, t mol NO_3^- và 0,02 mol SO_4^{2-}. Cho 120 ml dung dịch Y gồm KOH 1,2M và $Ba(OH)_2$ 0,1M vào X, sau khi các phản ứng kết thúc, thu được 3,732 gam kết tủa. Tính giá trị của z và t.

Giải

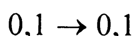
Áp dụng định luật bảo toàn điện tích ta có : 0,1 + 3z = t + 0,04

$n_{Ba^{2+}} = 0,012 < n_{SO_4^{2-}} = 0,02 \rightarrow n_{BaSO_4} = 0,012$ mol $\Rightarrow m_{BaSO_4} = 2,796$ gam

$\Rightarrow m_{Al(OH)_3} = 3,732 - 2,796 = 0,936$ gam $\rightarrow n_{Al(OH)_3} = 0,012$ mol.

$\sum n_{OH^-}(Y) = 1,2.0,12 + 2.0,1.0,12 = 0,168$ (mol)


$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$


$0,1 \rightarrow 0,1$

$\Rightarrow$ Số mol OH^- dùng để phản ứng với Al^{3+} = 0,168 - 0,1 = 0,068 (mol) > n_{OH^-} (trong kết tủa) =3.0,012 = 0,036 (mol) $\Rightarrow$ Số mol OH^- trong $[Al(OH)_4]^-$ = 0,068 - 0,036 = 0,032 (mol)

$\Rightarrow \sum n_{Al^{3+}} = 0,012 + \frac{0,032}{4} = 0,02$ (mol) = z $\Rightarrow$ t = 0,12 (mol)

Ví dụ 12: Dung dịch X chứa các ion: HCO_3^-, Na^+, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, NH_4^+ và Cl^-. Chia X thành hai phần bằng nhau. Phần 1 phản ứng vừa đủ với 350 ml dung dịch HCl 1M, sinh ra 4,48 lít CO_2 (đktc). Cho phần 2 tác dụng vừa đủ với dung dịch $BaCl_2$ thu được dung dịch Y và 52,85 gam kết tủa. Cô cạn Y rồi nung đến khối lượng không đổi, còn lại 31,59 gam một muối duy nhất.

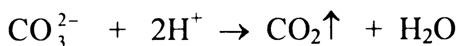
a) Tính thể tích dung dịch $Ba(OH)_2$ 1M tối thiểu cần dùng để phản ứng hết với dung dịch X.

b) Tính nồng độ mol các ion trong X. Coi thể tích dung dịch X ban đầu là 500 ml.

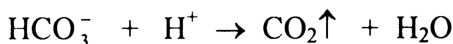
Giải

a)

• $\frac{1}{2}X + HCl: n_{HCl} = n_{H^+} = 0,35 \text{ mol}; \ n_{CO_2} = \frac{4,48}{22,4} = 0,2 \text{ mol}$


$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

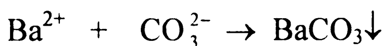

$$x \rightarrow 2x \rightarrow x$$

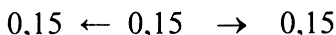

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

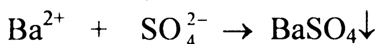

$$y \rightarrow y \rightarrow y$$

Ta có hệ: $\begin{cases} 2x + y = 0,35 \\ x + y = 0,2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,15 \\ y = 0,05 \end{cases}$

• $\frac{1}{2}X + BaCl_2$:


$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow$$


$$0,15 \leftarrow 0,15 \rightarrow 0,15$$


$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$


$$z \leftarrow z \rightarrow z$$

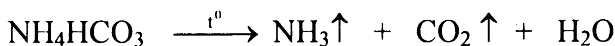
$\Rightarrow m_{\text{kết tủa}} = 197.0,15 + 233z = 52,85 \Rightarrow z = 0,1 \text{ mol}$

Dung dịch Y chứa : HCO_3^-, Na^+, Cl^- và NH_4^+. Khi cô cạn Y rồi nung đến khối lượng không đổi còn lại một muối duy nhất $\Rightarrow$ Đó là muối NaCl rất bền với nhiệt, không bị phân tích khi đun nóng.

Gọi t là số mol Cl^- chứa trong 1/2X. Ta có :

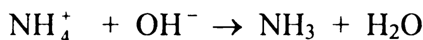
$\Rightarrow n_{Na^+} = n_{Cl^-} = t + 0,5 = \frac{31,59}{58,5} = 0,54$

$\Rightarrow t = 0,04 \text{ mol}; \ n_{NH_4^+} = n_{HCO_3^-} = 0,05 \text{ mol}$

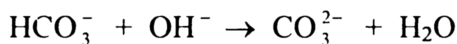

$$NH_4HCO_3 \xrightarrow{t^0} NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

Dung dịch X chứa : 0,08 mol Cl^-, 1,08 mol Na^+, 0,2 mol SO_4^{2-}, 0,3 mol CO_3^{2-}, 0,1 mol HCO_3^- và 0,1 mol NH_4^+

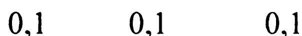
• X + $Ba(OH)_2$:



$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$$

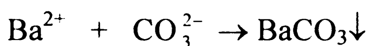


$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

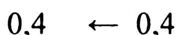


$$0,1 \quad 0,1 \quad 0,1$$

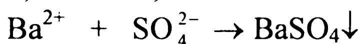
$\Rightarrow \sum n_{CO_3^{2-}} = 0,1 + 0,3 = 0,4$ mol



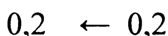
$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow$$



$$0,4 \leftarrow 0,4$$



$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$



$$0,2 \leftarrow 0,2$$

$$\Rightarrow n_{Ba(OH)_2} = n_{Ba^{2+}} = 0,6\,mol \Rightarrow V_{dd\,Ba(OH)_2} = \frac{0,6}{1} = 0,6 \text{ lít}$$

b) Nồng độ mol các ion trong X :

$$[Na^+] = \frac{1,08}{0,5} = 2,16\,M \;;\; [NH_4^+] = \frac{0,1}{0,5} = 0,2\,M = [HCO_3^-]$$

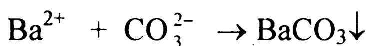
$$[SO_4^{2-}] = \frac{0,2}{0,5} = 0,4\,M \;;\; [CO_3^{2-}] = \frac{0,3}{0,5} = 0,6\,M \;;$$

$$[Cl^-] = \frac{0,08}{0,5} = 0,16\,M$$

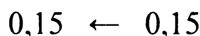
Ví dụ 13: Hỗn hợp X chứa $NaHCO_3$ và Na_2CO_3. Cho m gam X vào dung dịch $BaCl_2$ (dư), kết thúc phản ứng thu được 29,55 gam kết tủa. Mặt khác, cũng m gam X trên phản ứng với lượng dư dung dịch $Ca(OH)_2$, sinh ra tối đa 20 gam kết tủa. Tính m.

Giải

• X + $BaCl_2$: $n_{BaCO_3} = \frac{29,55}{197} = 0,15\,mol$

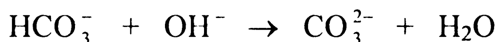


$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow$$



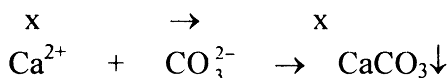
$$0,15 \leftarrow 0,15$$

• X + $Ca(OH)_2$: $n_{CaCO_3} = \frac{20}{100} = 0,2\,mol$

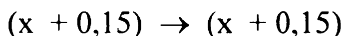


$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

$$x \quad \rightarrow \quad x$$



$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow$$



$$(x + 0,15) \rightarrow (x + 0,15)$$

$\Rightarrow n_{CaCO_3} = x + 0,15 = 0,2 \Rightarrow x = 0,05$ mol

$\Rightarrow m = 84.0,05 + 106.0,15 = 20,1$ gam

Ví dụ 14: Dung dịch X chứa HCl 0,1M và H_2SO_4 0,05M. Dung dịch Y chứa NaOH aM và $Ba(OH)_2$ bM. Cho 100 ml dung dịch X vào 100 ml dung dịch Y thu được dung dịch Z và 1,0485 gam kết tủa. Cho Z tác dụng với dung dịch $Ba(HSO_3)_2$ dư, xuất hiện 0,9845 kết tủa. Tính giá trị của a và b.

Giải

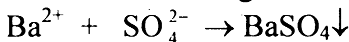
$n_{H^+} = n_{HCl} + 2n_{H_2SO_4} = 0,1.0,1 + 2.0,05.0,1 = 0,02\,mol$;

$n_{SO_4^{2-}} = n_{H_2SO_4} = 0,05.0,1 = 0,005\,mol$

$n_{OH^-} = n_{NaOH} + 2n_{Ba(OH)_2} = (0,1a + 0,2b)\,mol$; $n_{Ba^{2+}} = n_{Ba(OH)_2} = 0,1b\,mol$

$n_{BaSO_4} = \dfrac{1,0485}{233} = 0,0045\,mol < n_{SO_4^{2-}} = 0,005\,mol \Rightarrow Ba^{2+}$ hết, SO_4^{2-} còn

• X + Y : Có phản ứng giữa các ion đối kháng.



$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

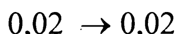


$$0,1b \rightarrow 0,1b$$

$\Rightarrow 0,1b = 0,0045 \Rightarrow b = 0,045M$



$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

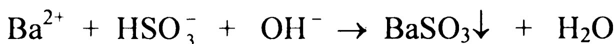


$$0,02 \rightarrow 0,02$$

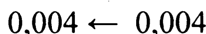
Ở đây OH^- còn dư vì Z tác dụng với $Ba(HSO_3)_2$ dư, luôn sinh ra kết tủa $BaSO_4$: 0,005 - 0,0045 = 0,0005 mol

Ứng với $m_{BaSO_4} = 233.0,00005 = 0,1165\,gam < 0,9845\,gam$ nên có thêm kết tủa

$BaSO_3$: $\dfrac{0,9845 - 0,1165}{217} = 0,004\,mol$



$$Ba^{2+} + HSO_3^- + OH^- \rightarrow BaSO_3\downarrow + H_2O$$



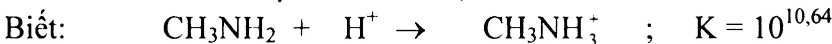
$$0,004 \leftarrow 0,004$$

$\Rightarrow 0,1a + 0,2.0,045 = 0,004 + 0,02 \Rightarrow a = 0,15M$

Ví dụ 15: a) Tính độ điện li của dung dịch CH_3NH_2 0,010M.

b) Độ điện li thay đổi ra sao khi:

- Pha loãng dung dịch ra 50 lần.
- Khi có mặt NaOH 0,0010M.
- Khi có mặt CH_3COOH 0,0010M.
- Khi có mặt HCOONa 1,00M.



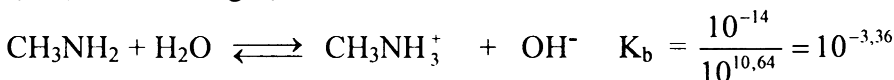
Biết: $CH_3NH_2 + H^+ \rightarrow CH_3NH_3^+$; $K = 10^{10,64}$



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \quad ; \quad K = 10^{-4,76}$$

Giải

a) Tính độ điện li của dung dịch CH_3NH_2 0,010M:



$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^- \quad K_b = \frac{10^{-14}}{10^{10,64}} = 10^{-3,36}$$

Ban đầu: 0,01

Cân bằng: 0,01 - x x x

$$K_b = \frac{x^2}{0,01 - x} = 10^{-3,36} \Rightarrow x = 1,88.10^{-3} \Rightarrow \alpha = \frac{1,88.10^{-3}}{10^{-2}}.100 = 18,8\%$$

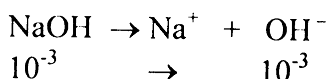
b) Độ điện li thay đổi ra sao khi

- Pha loãng dung dịch ra 50 lần:

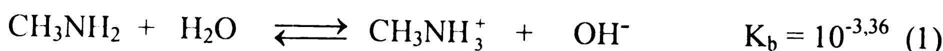
$$C_{CH_3NH_2} = \frac{10^{-2}}{50} = 2.10^{-4} \Rightarrow \frac{x^2}{2.10^{-4} - x} = 10^{-3,36} \Rightarrow x = 1,49.10^{-4}M$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{1,49.10^{-4}}{2.10^{-4}}.100 = 74,5\%$$

- Khi có mặt NaOH 0,0010M:



$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$
$$10^{-3} \rightarrow 10^{-3}$$



$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3NH_3^+ + OH^- \qquad K_b = 10^{-3,36} \quad (1)$$



Ban đầu: $0,01$ $\quad 0 \quad 10^{-3}$



Cân bằng: $0,01 - x$ $\quad x \quad 10^{-3} + x$

$$\frac{x(10^{-3} + x)}{0,01 - x} = 10^{-3,36} \Rightarrow x = 1,49.10^{-3}\ M \Rightarrow \alpha = \frac{1,49.10^{-3}.100}{0,01} = 14,9\%$$

α giảm vì OH^- của NaOH làm chuyển dịch cân bằng (1) sang trái.

- Khi có mặt CH_3COOH 0,0010M:



$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+ \quad ; \quad K_a = 10^{-4,76}$$



$$CH_3NH_2 + H^+ \rightleftarrows CH_3NH_3^+ \quad ; \quad K = 10^{10,64}$$



$$CH_3COOH + CH_3NH_2 \rightleftarrows CH_3NH_3^+ + CH_3COO^- \ ; K' = K_a.K = 10^{5,88}$$

K rất lớn, phản ứng xảy ra hoàn toàn

$$\Rightarrow C_{CH_3NH_3^+} = C_{CH_3COOH} = 10^{-3}M \ ; \ C_{CH_3NH_2} = 9.10^{-3}M$$



$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3NH_3^+ + OH^- \quad ; \quad K_b = 10^{-3}$$



C: 9.10^{-3} $\quad 10^{-3} \quad 0$

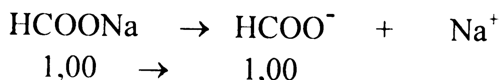


[ ]: $(9.10^{-3} - x)$ $\quad (10^{-3} + x) \quad x$

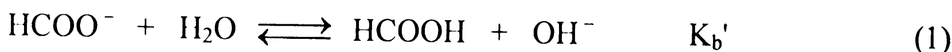
$$\frac{x(10^{-3} + x)}{9.10^{-3} - x} = 10^{-3,36} \Rightarrow x = 1,39.10^{-3}M \Rightarrow \alpha = \frac{10^{-3} + 1,39.10^{-3}}{10^{-2}}.100 = 23,9\%$$

α tăng vì CH_3NH_2 tương tác với CH_3COOH.

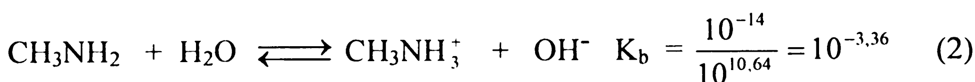
- Khi có mặt HCOONa 1,00M:



$$HCOONa \rightarrow HCOO^- + Na^+$$
$$1,00 \rightarrow 1,00$$



$$HCOO^- + H_2O \rightleftarrows HCOOH + OH^- \qquad K_b' \qquad (1)$$



$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3NH_3^+ + OH^- \quad K_b = \frac{10^{-14}}{10^{10,64}} = 10^{-3,36} \qquad (2)$$

$$K_{a\,HCOOH} > K_{a\,CH_3COOH}\ (=10^{-4,76})\ \text{nên}\ K_b' < \frac{10^{-14}}{10^{-4,76}} = 10^{-9,24} \ll K_b\ (=10^{-3,36}).$$

Vậy cân bằng (1) không ảnh hưởng gì đến cân bằng (2) và do đó độ điện li α của CH_3NH_2 không thay đổi khi có mặt HCOONa.

II. ĐIỆN CỰC CÁC LOẠI ĐIỆN CỰC - ĐIỀU KIỆN CHUẨN CỦA CÁC LOẠI ĐIỆN CỰC

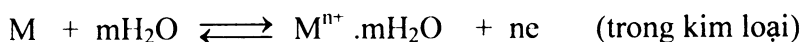
1. Điện cực

a) Khái niệm: Điện cực là một hệ gồm một thanh kim loại, hoặc thanh kim loại phủ muối của nó được nhúng vào dung dịch có chứa ion kim loại đó hoặc một thanh kim loại trơ mà trên đó được phủ muối của kim loại bão hoà, hoặc một chất khí nhúng vào dung dịch chứa ion kim loại đó.

b) Các loại điện cực

- Điện cực kim loại

Khi nhúng một thanh kim loại vào nước thì do tác dụng của các phân tử có cực của nước, các ion kim loại bị tách ra khỏi bề mặt kim loại tạo thành ion hiđrat hoá, còn các electron ở lại trong thanh kim loại. Tuy nhiên quá trình này bị ngừng ngay vì điện tích trong kim loại và dung dịch là khác dấu. Kết quả tạo nên cân bằng động sau:



$$M + mH_2O \rightleftarrows M^{n+}.mH_2O + ne \quad \text{(trong kim loại)}$$

M - kí hiệu nguyên tử kim loại trong kim loại rắn; $M^{n+}.mH_2O$ - ion kim loại hiđrat hoá.

Nếu hoà tan một lượng muối kim loại chứa M^{n+} vào nước thì cân bằng sẽ bị chuyển dịch từ phải sang trái, nghĩa là số ion M^{n+} trở lại vào thanh kim loại. Vậy cân bằng trên vẫn được thiết lập khi nhúng kim loại vào dung dịch muối của nó và khi đó ta có một *điện cực kim loại.*

Ở ranh giới kim loại và dung dịch của điện cực có một lớp điện tích kép, do đó sinh ra một *hiệu số điện thế* giữa chúng. Giá trị của hiệu số điện thế này phụ thuộc vào bản chất của kim loại, bản chất của dung môi, nồng độ ion M^{n+} và nhiệt độ, nghĩa là phụ thuộc vào lớp điện tích kép trên.

- Điện cực trơ nhúng trong dung dịch có chứa cặp oxi hoá - khử

Điện cực trơ: Là điện cực mà ion của nó không thể chuyển vào dung dịch, đó là điện cực làm từ các kim loại rất bền về mặt hoá học như platin, vàng, ...

Khi nhúng Pt vào dung dịch chứa cặp oxi hoá - khử chẳng hạn như dung dịch $FeCl_2$ - $FeCl_3$ thì ion Fe^{3+} sẽ lấy electron của Pt theo phương trình:



$$Fe^{3+} + 1e \rightarrow Fe^{2+}$$

Thanh Pt lúc này sẽ tích điện dương, còn dung dịch chứa ion Cl^- sẽ tích điện âm. Chính điện tích dương trên thanh sẽ ngăn cản không cho Fe^{3+} đến tiếp tục lấy electron. Mặt khác thanh Pt sẽ lấy electron của Fe^{2+}. Kết quả lập thành cân bằng động:



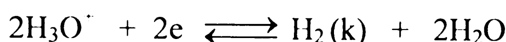
$$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

Vậy giữa kim loại và dung dịch chứa cặp oxi hoá - khử sẽ lập nên một điện cực. Kí hiệu: Pt | Fe^{3+}, Fe^{2+}

- Điện cực khí

Là điện cực tiếp xúc với không khí và dung dịch chứa dạng oxi hoá hoặc dạng khử của nó. Vật liệu dùng làm điện cực phải không được chuyển ion của nó vào dung dịch và không tác dụng hoá học với khí nhưng có khả năng hấp thụ khí và xúc tác cho phản ứng.

Ví dụ: Điện cực hiđro làm bằng platin có phủ lớp muội Pt có khả năng hấp thụ một lượng lớn khí H_2, được nhúng vào dung dịch H_2SO_4 (chứa H_3O^+ dạng oxi hoá của H_2) có cân bằng:



$$2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2(k) + 2H_2O$$

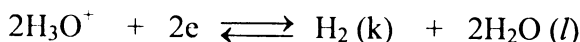
Vậy giữa điện cực và dung dịch xuất hiện một hiệu số điện thế tương tự như hai điện cực đã xét ở trên.

- Điện cực chuẩn hiđro

Vì không thể xác định được giá trị tuyệt đối của hiệu số điện thế giữa điện cực và dung dịch, nên phải qui ước lấy một điện cực nào đó làm chuẩn và gán cho nó một giá trị hiệu số điện thế. Người ta qui ước lấy điện cực chuẩn hiđro làm chuẩn. Đó là điện cực khí được mô tả ở trên với những điều kiện sau:

- Áp suất (chính xác hơn là hoạt áp) của H_2 khí bằng 1 atm.
- Nồng độ (chính xác hơn là hoạt độ) của H_3O^+ bằng 1 mol/l

Trong điều kiện như vậy, hiệu số điện thế của điện cực với dung dịch ở nhiệt độ bất kì được quy ước bằng 0,00 V và được kí hiệu $E^0_{H_3O^+/H_2}$ = 0,00V, nghĩa là hiệu số điện thế này ứng với quá trình cân bằng ở điện cực như sau:



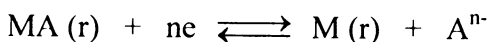
$$2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2(k) + 2H_2O(l)$$

Giá trị hiệu số điện thế này bây giờ gọi là *thế điện cực chuẩn của hiđro* hoặc *thế khử chuẩn của hiđro.*

- Điện cực kim loại và muối khó tan của nó

Là hệ gồm kim loại phủ muối khó tan của nó nhúng vào dung dịch chứa anion của muối khó tan trên. Kí hiệu: M, MA | A^{n-} hoặc A^{n-} | MA, M

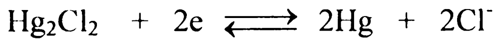
Tồn tại cân bằng:



$$MA(r) + ne \rightleftharpoons M(r) + A^{n-}$$

Ví dụ: Ag, AgCl | Cl^-, điện cực calomen: Pt, Hg, Hg_2Cl_2 | Cl^-

• Điện cực calomem bão hoà: Là điện cực gồm có thanh Pt phủ một lớp Hg, Hg_2Cl_2 (là một muối ít tan của Hg) nhúng vào dung dịch KCl bão hoà. Do trong dung dịch KCl bão hoà $[Cl^-]$ coi như không đổi ⇒ $[Hg^{2+}]$ cũng coi như không đổi. Chính vì vậy thế điện cực của điện cực calomem bão hoà cũng coi như không đổi và bằng 0,244 V. Do đó, cũng giống như điện cực hiđro tiêu chuẩn, điện cực calomem bão hoà cũng được dùng như điện cực chuẩn hiđro để xác định thế điện cực của các cặp oxi hoá - khử khác (tuy ít được dùng hơn).



$$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$$

2. Điều kiện chuẩn của các loại điện cực

• Một điện cực được coi là ở điều kiện chuẩn khi:

- Nồng độ của ion hoặc phân tử tham gia phản ứng ở điện cực là 1M. Nếu là chất khí thì áp suất 1 atm.
- Nhiệt độ là 25^0C (298^0K)

• Ý nghĩa của thế điện cực chuẩn:

- Thế điện cực chuẩn càng âm thì dạng khử của nó có tính khử càng mạnh, còn dạng oxi hoá của nó có tính oxi hoá càng yếu và ngược lại nếu thế điện cực chuẩn càng dương thì dạng khử của nó có tính khử càng yếu và dạng oxi hoá có tính oxi hoá càng mạnh.

Ví dụ: $E^0_{Al^{3+}/Al} = -1,66\,V < E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76\,V$

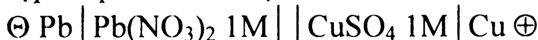
⇒ Tính khử: Al > Zn và tính oxi hóa $Zn^{2+} > Al^{3+}$.

- Dựa vào thế điện cực chuẩn để xác định suất điện động của một pin được thành lập từ hai điện cực đã biết suất điện động.

Ví dụ: Xét pin Pb-Cu ở điều kiện chuẩn.

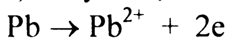
Vì $E^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0,13\,V < E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34V$ nên cực Cu là cực dương (catot) và Pb là cực âm (anot).

Có thể thiết lập đồ pin ở điều kiện chuẩn:



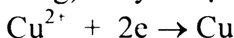
$$\ominus\ Pb \,|\, Pb(NO_3)_2\ 1M \,||\, CuSO_4\ 1M \,|\, Cu\ \oplus$$

Ở anot (cực âm): Xảy ra sự oxi hoá Pb



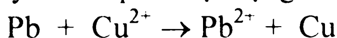
$$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e$$

Ở catot (cực dương): Xảy ra sự khử Cu^{2+}



$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$$

Phản ứng xảy ra khi pin hoạt động là



$$Pb + Cu^{2+} \rightarrow Pb^{2+} + Cu$$

Suất điện động chuẩn của Pin Pb-Cu:

$$E^0_{Pb-Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Pb^{2+}/Pb} = 0,34 - (-0,13) = 0,47V$$

Chú ý: - Trong pin điện hoá điện cực nào có thế điện cực lớn hơn đóng vai trò là cực dương (catot) tại đây xảy ra sự khử, cực có thế điện cực bé hơn đóng vai trò là cực âm (anot) tại đây xảy ra sự oxi hoá.

- Dựa vào thế điện cực chuẩn người ta có thể xác định được độ biến thiên năng lượng tự do ΔG^0 theo phương trình:

$$\Delta G^0 = - nFE^0$$

Trong đó: n: số electron trao đổi trong phản ứng oxi hoá - khử

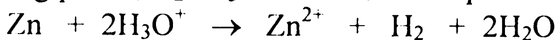
F: hằng số Faraday

Vì phản ứng xảy ra khi $\Delta G^0 < 0 \Leftrightarrow E^0 > 0$ cho nên dựa vào thế điện cực chuẩn người ta có thể xác định được chiều phản ứng oxi hoá - khử xảy ra tại điều kiện xác định. Chẳng hạn, dựa vào bảng thế oxi hoá - khử của kim loại ta có thể thấy những kim loại nào có thế điện cực chuẩn âm có thể tan trong dung dịch H^+ giải phóng H_2.

3. Cách xác định thế điện cực và thế điện cực chuẩn

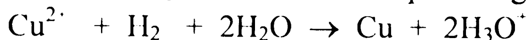
Muốn xác định thế điện cực của một điện cực nào đó, người ta ghép điện cực đó với điện cực hiđro tiêu chuẩn thành một pin, suất điện động của pin đó trên vôn kế chính là thế điện cực tương đối của điện cực trơ đó. Nhưng vấn đề đặt ra ở đây là khi viết như vậy thì chất nào là chất tham gia và chất nào là chất sản phẩm.

Chẳng hạn trong pin Pt, $H_2 | H_3O^+ || Zn^{2+} | Zn$ thì phản ứng tạo dòng là:



$$Zn + 2H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 + 2H_2O$$

Còn trong pin, Pt, $H_2 | H_3O^+ || Cu^{2+} | Cu$ thì phản ứng tạo dòng là:



$$Cu^{2+} + H_2 + 2H_2O \rightarrow Cu + 2H_3O^+$$

Theo qui ước quốc tế Stockholm năm 1968, phản ứng xảy ra ở điện cực cần khảo sát thế điện cực phải là phản ứng khử:



$$M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$$



$$(OXH + ne \rightleftharpoons Kh)$$

Chính vì vậy, thế điện cực của một cặp oxi hoá - khử còn được gọi là thế khử. Như vậy độ lớn của thế điện cực chính là suất điện động của pin gồm điện cực hiđro chuẩn ghi bên trái và điện cực cần khảo sát ghi bên phải. Suất điện động được coi là dương nếu dòng điện trong pin đi từ trái qua phải (và ngược lại dòng electron đi từ phải qua trái), ngược lại sẽ âm.

Vậy muốn đo thế khử của một điện cực nào đó, chẳng hạn như điện cực Zn thì ta phải thiết lập một pin gồm điện cực hiđro chuẩn ghi bên trái và điện cực Zn ghi bên phải, sau đó đo suất điện động của pin này:



$$Pt, H_2 | H_3O^+ || Zn^{2+} | Zn$$

Thực nghiệm cho thấy nếu $a_{Zn^{2+}} = 1$ thì hiệu số điện thế giữa hai điện cực là 0,76 V và dòng điện trong pin đi từ phải qua trái $\Rightarrow$ thế điện cực cân bằng của Zn bằng - 0,76V. Dấu trừ chứng tỏ điện cực Zn tích điện âm hơn so với điện cực hiđro chuẩn (dư electeron hơn). Điều đó cũng có nghĩa kim loại Zn có tính khử mạnh hơn H_2. Phản ứng xảy ra khi pin hoạt động:



$$Zn + 2H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 + 2H_2O$$

• Cách xác định thế điện cực chuẩn: Thế điện cực tiêu chuẩn của một cặp oxi hoá - khử (điện thế khử tiêu chuẩn) là suất điện động của pin tạo bởi điện cực hiđro chuẩn ghi bên trái và điện cực cần khảo sát ghi bên phải, trong đó hoạt độ của mỗi dạng đều bằng 1 (nếu một trong hai dạng oxi hoá hoặc khử là chất rắn thì hiển nhiên hoạt độ của dạng đó bằng 1).

III. KHÁI NIỆM PIN - MỘT SỐ THUẬT NGỮ VÀ KÍ HIỆU CHO HỆ ĐIỆN HOÁ THEO QUI ƯỚC IUPAC - NGUYÊN TẮC HOẠT ĐỘNG CỦA PIN

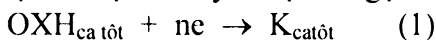
1. Khái niệm pin: Là hệ gồm hai điện cực (là hai vật dẫn loại 1, tức là loại dẫn electron) tiếp xúc với dung dịch chất điện li hoặc chất điện li nóng chảy (vật dẫn loại 2, tức là loại dẫn điện nhờ ion) được nối với nhau bằng một cầu nối.

Ví dụ: pin Daniel - Jacobi gồm một điện cực là thanh Zn nhúng trong dung dịch $ZnSO_4$ và một điện cực là thanh Cu nhúng trong dung dịch $CuSO_4$. Hai dung dịch này nối với nhau bằng một cầu muối chứa dung dịch KCl bão hoà. Khi ta nối hai điện cực lại bằng một dây dẫn thấy có một dòng điện chạy từ Cu sang Zn trong thời gian dài.

2. Một số thuật ngữ cho hệ điện hoá theo qui ước IUPAC

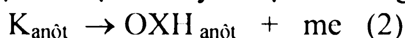
a) Khái niệm về catốt và anốt

- Điện cực mà tại đó xảy ra sự khử gọi là catôt (cực dương)



$$OXH_{ca\,tôt} + ne \rightarrow K_{catôt} \qquad (1)$$

- Điện cực mà tại đó xảy ra sự ôxi hóa gọi là anôt (cực âm).



$$K_{anôt} \rightarrow OXH_{anôt} + me \qquad (2)$$

b) Tế bào điện hoá - Tế bào điện phân và tế bào Galvani

- Một hệ gồm hai điện cực được nhúng vào dung dịch điện li gọi là hệ điện hoá (hay tế bào điện hoá). Nếu hệ sinh ra dòng điện thì được gọi là pin hay tế bào Galvani. Nếu hệ được nối với nguồn điện bên ngoài và cho phép thực hiện một phản ứng hoá học thì được gọi là hệ điện phân (tế bào điện phân).
- Trong tế bào Gavalni, dòng electron chạy từ anôt theo dây dẫn sang catôt theo qui ước, dòng điện chạy từ catôt sang anôt. Khi đó, điện thế của catôt dương hơn so với điện thế của anôt. Nghĩa là catôt là cực dương, anôt là cực âm của tế bào Galvani.

  Suất điện động của tế bào Galvani là hiệu điện thế cực đại giữa catôt và anôt và có trị số dương:

$$E = E_{catôt} - E_{anôt} > 0$$

- Theo công ước của Hiệp hội quốc tế hoá học lý thuyết và ứng dụng IUPAC họp năm 1968 tại Stockholm, một hệ điện hoá bất kì nào cũng được kí hiệu như sau:

  Bề mặt phân chia hai pha được kí hiệu bằng một vạch thẳng đứng (|).

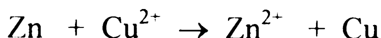
  Nếu giữa hai dung dịch không có khuyếch tán (là thế sinh ra trên ranh giới phân chia hai dung dịch do có sự khác nhau về bản chất của chất điện li hay khác nhau về nồng độ) thì được kí hiệu bằng hai gạch thẳng đứng (||). Còn nếu có thế khuyếch tán thì dùng kí hiệu (|).

  Nếu điện cực (hoặc dung dịch) gồm nhiều chất thì giữa các chất có dấy phẩy.

3. Nguyên tắc hoạt động của pin:

- Trong phản ứng oxi hoá - khử bình thường, electron chuyển trực tiếp từ chất khử sang chất oxi hoá và năng lượng của phản ứng biến thành nhiệt.

  Ví dụ: Nhúng thanh Zn vào dung dịch $CuSO_4$ ion Cu^{2+} trực tiếp nhận electron từ thanh Zn:



$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

  và năng lượng thoát ra ở dạng nhiệt ($\Delta H = -230{,}12$ kJ.mol^{-1})

- Nếu chúng ta thực hiện sự oxi hoá Zn ở một nơi, sự khử Cu^{2+} ở một nơi khác và cho electron chuyển từ Zn sang ion Cu^{2+} qua một dây dẫn nghĩa là cho dòng electron chuyển động theo một dòng duy nhất thì năng lượng của các phản ứng này biến thành điện đó là quá trình xảy ra trong pin.

  Vậy muốn thành lập một pin ta phải thực hiện sự oxi hoá và sự khử ở hai điện cực khác nhau. Sau đó nối hai điện cực lại với nhau để cho electron được chuyển từ chất khử sang chất oxi hoá qua dây dẫn này. Đây là nguyên tắc hoạt động của mọi pin.

4. Suất điện động của pin

Là giá trị của hiệu số điện thế lớn nhất giữa hai điện cực của pin. Nó được tính theo công thức:

$$E_{pin} = E_+ - E_- = E_{catôt} - E_{anôt}$$

Vì thế khử của điện cực dương luôn luôn lớn hơn thế khử của điện cực âm nên suất điện động của pin luôn dương. Nếu pin được tạo ra bởi hai điện cực chuẩn thì suất điện động chuẩn của pin là:

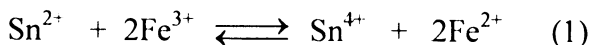
$$E^0 = E^0_+ - E^0_- = E^0_{catôt} - E^0_{anôt}$$

IV. PHƯƠNG TRÌNH NERNST (NEC)

1. Phương trình Nernst

Xét ví dụ pin sau: $\ominus$ Pt | Sn^{+4}, Sn^{2+} || Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt $\oplus$

Phản ứng xảy ra trong pin là



$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2Fe^{2+} \quad (1)$$

Giả sử pin làm việc một cách thuận nghịch, nhiệt động học ở áp suất và nhiệt độ không đổi thì biến thiên entanpi tự do của hệ bằng công có ích lớn nhất mà pin thể hiện:

$$\Delta G = -nFE \Rightarrow E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

n - số electron trao đổi giữa chất khử và chất oxi hoá trong phản ứng (ở đây theo phản ứng (1) thì n = 2); F - hằng số Faraday, F = 96500 C.mol^{-1}; E - suất điện động của pin, V.

Nếu pin được cấu tạo bởi hai điện cực chuẩn thì:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \Rightarrow E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}$$

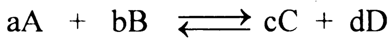
Mặt khác: $\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln\dfrac{C_{Sn^{4+}}.C^2_{Fe^{2+}}}{C_{Sn^{2+}}.C^2_{Fe^{3+}}}$

Chia cả hai vế cho - nF ta được:

$$-\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_{Sn^{4+}}.C^2_{Fe^{2+}}}{C_{Sn^{2+}}.C^2_{Fe^{3+}}}$$

$$\Rightarrow E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_{Sn^{2+}}.C^2_{Fe^{3+}}}{C_{Sn^{4+}}.C^2_{Fe^{2+}}}$$

Một cách tổng quát, nếu phản ứng xảy ra trong pin như sau:



$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

A, B, C, D là những chất tan trong dung dịch (có thể dưới dạng ion) thì:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_A^a.C_B^b}{C_C^c.C_D^d} \qquad (2)$$

Nếu T = 298 K thì:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n}\lg\frac{C_A^a.C_B^b}{C_C^c.C_D^d} \qquad (3)$$

(2) và (3) là công thức Nernst về ảnh hưởng của nhiệt độ và nồng độ đến suất điện động của pin.

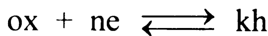
2. Các yếu tố ảnh hưởng đến thế khử

$$(1) \Rightarrow E = E_+ - E_- = (E_+^0 - E_-^0) + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_{Sn^{4+}}}{C_{Sn^{2+}}} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{C^2_{Fe^{3+}}}{C^2_{Fe^{2+}}}$$

$$= \left(E_+^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_{Sn^{4+}}}{C_{Sn^{2+}}}\right) - \left(E_-^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C^2_{Fe^{3+}}}{C^2_{Fe^{2+}}}\right)$$

$$\Rightarrow E_+ = E_+^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_{Sn^{4+}}}{C_{Sn^{2+}}} \text{ và } E_- = E_-^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C^2_{Fe^{3+}}}{C^2_{Fe^{2+}}}$$

Trường hợp tổng quát của một cặp oxi hoá - khử:



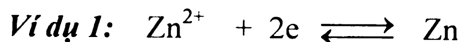
$$ox + ne \rightleftarrows kh$$

$$\Rightarrow Eox/kh = E^0_{ox/kh} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_{ox}}{C_{kh}} \qquad (4)$$

Ở 25^0 công thức trên trở thành:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n}\lg\frac{C_{ox}}{C_{kh}} \qquad (5)$$

(5) là công thức Nernst biểu thị ảnh hưởng của nhiệt độ và nồng độ đến thế khử của cặp oxi hoá khử.

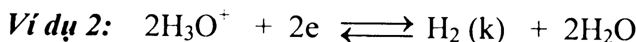


Ví dụ 1: $Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn$

Công thức Nernst có dạng (ở 25^0C):

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2}\lg C_{Zn^{2+}}$$

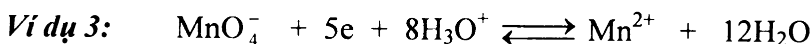
Zn là chất rắn nên nồng độ của nó không có mặt trong công thức tính.



Ví dụ 2: $2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows H_2(k) + 2H_2O$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2}\lg\frac{C_{H_3O^+}}{P_{H_2}}$$

P_{H_2} - áp suất riêng phần của hiđro (atm) vì H_2 là chất khí.



Ví dụ 3: $MnO_4^- + 5e + 8H_3O^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 12H_2O$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5}\lg\frac{C_{MnO_4^-}.C^8_{H_3O^+}}{C_{Mn^{2+}}}$$

Trong trường hợp này $[ox] = C_{MnO_4^-}.C^8_{H_3O^+}$ vì tham gia phản ứng điện cực ngoài dạng oxi hoá MnO_4^- còn có cả $8H_3O^+$.

3. Chiều của phản ứng oxi hoá - khử

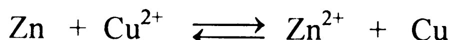
Chiều của phản ứng oxi hoá - khử được xét dựa vào công thức sau:

$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G < 0 \text{ khi } E = E_{ox} - E_{kh} > 0 \Rightarrow E_{ox} > E_{kh}$$

Nếu phản ứng thực hiện ở điều kiện chuẩn thì $E^0_{ox} > E^0_{kh}$

Ví dụ: Xét phản ứng ở điều kiện chuẩn:



$$Zn + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu$$

Vì $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34\,V > E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V \Rightarrow$ Phản ứng xảy ra theo chiều thuận.

4. Trạng thái cân bằng của phản ứng oxi hoá - khử

Khi phản ứng đạt đến trạng thái cân bằng thì:

$$\Delta G = -nFE = -nF(E_{ox} - E_{kh}) = 0 \Rightarrow E_{ox} = E_{kh}$$

5. Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hoá - khử

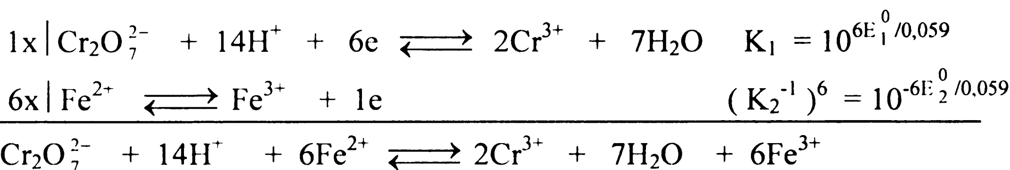
Ta có: $\Delta G^0 = -nFE^0 = -RT\ln K$

$$\Rightarrow \ln K = \frac{nFE^0}{RT}$$

Ở 25^0C thì: $\lg K = \dfrac{nE^0}{0,059} = \dfrac{n(E^0_{ox} - E^0_{kh})}{0,059}$

Ví dụ: Tính hằng số cân bằng của phản ứng oxi hoá ion Fe^{3+} bằng ion $Cr_2O_7^{2-}$.

Cho $E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = E^0_1 = +1,36V$; $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77\,V$



$$1\times|\ Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad K_1 = 10^{6E_1^0/0,059}$$

$$6\times|\ Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 1e \qquad (K_2^{-1})^6 = 10^{-6E_2^0/0,059}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O + 6Fe^{3+}$$

$$K = K_1.(K_2^{-1})^6 = 10^{6(1,36 - 0,77)/0,059} = 10^{60}$$

V. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN CHIỀU VÀ MỨC ĐỘ XẢY RA CỦA PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ TRONG PIN

Nói chung, phản ứng xảy ra trong pin là phản ứng oxi hoá - khử nên các yếu tố ảnh hưởng đến chiều và mức độ xảy ra của phản ứng oxi hoá- khử thì đều ảnh hưởng đến chiều và phản ứng xảy ra trong pin.

a) Thế điện cực

Từ biểu thức $\Delta E^0 = \dfrac{2,303RT}{nF}\lg K$ ta thấy phản ứng oxi hoá - khử xảy ra theo chiều thuận càng mạnh (K lớn) khi ΔE^0 càng lớn, nghĩa là độ chênh lệch giữa các thế điện cực tiêu chuẩn giữa hai cặp oxi hoá - khử càng lớn.

Ví dụ: Giải thích hiện tượng xảy ra khi lắc một miếng Cu với dung dịch chứa Fe^{3+} và H^+.

Cho $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77V$; $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34V$; $E^0_{2H^+/H_2} = 0,00V$;

$E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V$

Giải

Phản ứng có thể xảy ra:



$$Cu + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Fe^{2+} \qquad (1)$$

$$\Delta E_1^0 = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,77 - 0,34 = 0,43\ V$$



$$Cu + Fe^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + Fe \qquad (2)$$

$$\Delta E_2^0 = E^0_{Fe^{2+}/Fe} - E^0_{Cu^{2+}/Cu} = -0,44 - 0,34 = -0,78\ V$$



$$Cu + 2H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + H_2 \qquad (3)$$

$$\Delta E_3^0 = E^0_{2H^+/H_2} - E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,00 - 0,34 = -0,34\ V$$

So sác giá trị ΔE^0 ta thấy chỉ có $\Delta E_1^0 > 0$ nên chỉ có phản ứng (1) xảy ra theo chiều thuận.

$$K = 10^{\frac{2\Delta E_1^0}{0,059}} = 10^{\frac{2.0,43}{0,059}} = 10^{14,6}$$

Do K của phản ứng rất lớn nên phản ứng xảy ra hoàn toàn (Fe^{3+} bị khử hết thành Fe^{2+})

b) Nồng độ của các dạng oxi hoá - khử

Các yếu tố ảnh hưởng đến nồng độ của các dạng oxi hoá - khử là:

• *Ảnh hưởng của pH:* Trong nhiều trường hợp, các ion H^+, OH^- tham gia trực tiếp vào các nửa phản ứng oxi hoá - khử, do đó thế và chiều của phản ứng phụ thuộc vào pH.

Ví dụ 4: Thiết lập sự phụ thuộc giữa thế điện cực và pH của cặp MnO_4^-/Mn^{2+}. Cho $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51V$.

Giải

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$\Rightarrow E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0{,}059}{5}\lg C^8_{H^+} + \frac{0{,}059}{5}\lg\frac{C_{MnO_4^-}}{C_{Mn^{2+}}}$$

$$\Rightarrow E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \frac{0{,}059.8}{5}pH + \frac{0{,}059}{5}\lg\frac{C_{MnO_4^-}}{C_{Mn^{2+}}}$$

$$\Rightarrow E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^{0'}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0{,}059}{5}\lg\frac{C_{MnO_4^-}}{C_{Mn^{2+}}}$$

Với $E^{0'}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \frac{0{,}059.8}{5}pH$. Chỉ khi $C_{H^+} = 1M$ (pH = 0) thì $E^{0'}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$. Như vậy khi C_{H^+} tăng (pH giảm) thì E tăng tức là khả năng oxi hoá của MnO_4^- sẽ tăng lên.

Đối với các nửa phản ứng, trong đó mặc dù ion H^+ hoặc OH^- không trực tiếp tham gia nhưng thế điện cực vẫn có thể thay đổi theo pH do có sự tạo phức hiđroxo của các kim loại, hoặc sự proton hoá các bazơ yếu tham gia trong nửa phản ứng oxi hoá - khử, dẫn đến sự xuất hiện một hệ oxi hoá khử mới khác với hệ cũ.

Ví dụ, đối với nửa phản ứng $Fe^{3+} + 1e \rightleftarrows Fe^{2+}$ mặc dù ion H^+ không trực tiếp tham gia vào phản ứng nhưng thế điện cực vẫn phụ thuộc vào pH. Thực tế trong môi trường axit khi pH < 2 thì thế không phụ thuộc vào pH vì ở đấy các ion Fe^{3+}, Fe^{2+} không tham gia phản ứng tạo phức hiđroxo. Ở pH cao hơn, ví dụ 1,5 < pH < 6,6 thì xuất hiện các phức hiđroxo của Fe^{3+} $Fe(OH)_{(3-i)}$ (i = 1 ÷ 3) và bắt đầu hình thành các hệ oxi hoá - khử mới. Ví dụ, đối với hệ



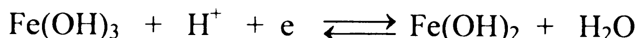
$$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e \rightleftarrows Fe^{2+} + 3H_2O$$

thì thế điện cực phụ thuộc vào pH theo phương trình:

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 3.0{,}059(pH - 1{,}5) \text{ (khi coi } C_{Fe^{2+}} = 1M)$$

$$\text{hay} \quad E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}059\lg\frac{C^3_{H^+}}{C_{Fe^{2+}}}$$

Ở pH cao hơn nữa, ví dụ pH > 6,6 thì lại xuất hiện một lượng đáng kể phức hiđroxo của Fe^{2+}, trong đó có $Fe(OH)_2$ và hình thành các hệ oxi hoá khử mới.
Ví dụ:

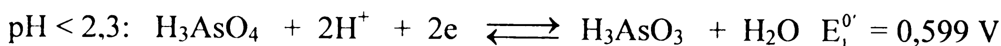


$$Fe(OH)_3 + H^+ + e \rightleftarrows Fe(OH)_2 + H_2O$$

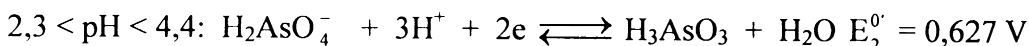
và thế điện cực lại phụ thuộc vào pH:

$$E = -0,134 - 0,059(pH - 6,6)$$

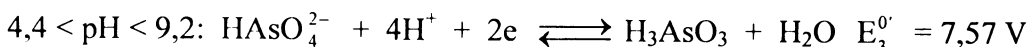
Cũng tương tự như vậy, tính chất oxi hoá - khử của cặp As(V)/As(III) phụ thuộc vào pH vì các axit H_3AsO_4 và H_3AsO_3 là những đa axit yếu, dạng tồn tại của chúng phụ thuộc vào pH và tuỳ thep pH mà ta có các hệ oxi hoá - khử tương ứng:



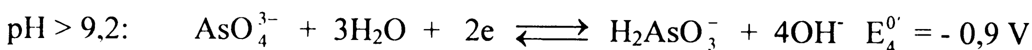
$$pH < 2,3:\ H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_3AsO_3 + H_2O \quad E_1^{0'} = 0,599\ V$$



$$2,3 < pH < 4,4:\ H_2AsO_4^- + 3H^+ + 2e \rightleftarrows H_3AsO_3 + H_2O \quad E_2^{0'} = 0,627\ V$$



$$4,4 < pH < 9,2:\ HAsO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftarrows H_3AsO_3 + H_2O \quad E_3^{0'} = 7,57\ V$$

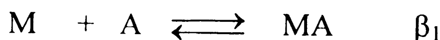


$$pH > 9,2:\ AsO_4^{3-} + 3H_2O + 2e \rightleftarrows H_2AsO_3^- + 4OH^- \quad E_4^{0'} = -0,9\ V$$

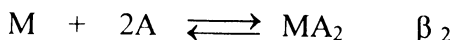
Sở dĩ xuất hiện các hệ oxi hoá - khử khác nhau như trên là do H_3AsO_4 là một axit 3 nấc với $pK_1 = 2,3$; $pK_2 = 4,4$; $pK_3 = 9,2$ trong khi H_3AsO_3 là một axit rất yếu ($pK_1 = 9,2$).

• *Ảnh hưởng của sự tạo phức:*

Trong nhiều trường hợp phản ứng oxi hoá - khử xảy ra trong dung dịch có chứa các chất tạo phức với các dạng oxi hoá và khử. Sự tạo phức là yếu tố quan trọng làm thay đổi thế điện cực và do đó làm thay đổi chiều phản ứng oxi hoá khử. Thông thường dạng oxi hoá có khả năng tạo phức mạnh hơn dạng khử. Do đó sự tạo phức sẽ làm giảm nồng độ dạng oxi hoá nhiều hơn nồng độ dạng khử và thế điện cực khi có chất tạo phức thường giảm xuống. Ta hãy xét trường hợp đơn giản khi hệ oxi hoá - khử M^{n+}/M có chứa chất tạo phức A^-. Ta có các quá trình sau đây (để đơn giản khi viết ta không ghi điện tích của các ion và không kể quá trình tạo phức hiđroxo của M và proton hoá A)

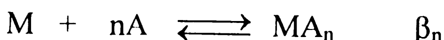


$$M + A \rightleftarrows MA \qquad \beta_1$$



$$M + 2A \rightleftarrows MA_2 \qquad \beta_2$$

....



$$M + nA \rightleftarrows MA_n \qquad \beta_n$$



$$M^{n+} + ne \rightleftarrows M$$

Theo định luật bảo toàn nồng độ của nguyên tử kim loại ta có:

$$C_M = [M] + [MA] + ... + [MA_n] = [M](1 + \beta_1 a + \beta_2 a^2 + ... + \beta_n a^n)$$

$$\Rightarrow [M] = \frac{C_M}{1 + \beta_1 a + \beta_2 a^2 + ... + \beta_n a^n}\text{; trong đó } [A] = a$$

$$\Rightarrow E = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF}\ln[M] = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF}\ln C_M + \frac{RT}{nF}\ln\frac{1}{1+\beta_1 a+\ldots+\beta_n a^n}$$

Thông thường các hằng số bền $\beta_i >> 1$; nồng độ chất tạo phức A thường lấy dư nên đại lượng

$$(1 + \beta_1 a + \beta_2 a^2 + \ldots\ldots + \beta_n a^n) >> 1 \Rightarrow \frac{1}{1+\beta_1 a+\beta_2 a^2+\ldots..+\beta_n a^n} << 1$$

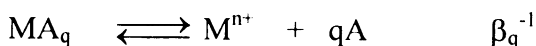
$\Rightarrow$ số hạng thứ 3 trong biểu thức trên thường < 0 $\Rightarrow$ sự có mặt của chất tạo phức làm giảm khả năng oxi hoá của M^{n+} hay tăng khả năng khử của M.

Trong trường hợp khi A chỉ tạo phức bền với M, ví dụ MA_q và khi có dư phối tử A thì có thể coi dung dịch đã hình thành một hệ oxi hoá khử mới MA_q:



$$MA_q + ne \rightleftharpoons M + qA$$

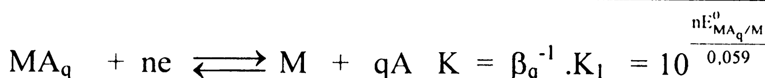
Ta có thể tính thế điện cực tiêu chuẩn của nửa phản ứng oxi hoá - khử đó từ sự tổ hợp sau đây:



$$MA_q \rightleftharpoons M^{n+} + qA \qquad \beta_q^{-1}$$



$$M^{n+} + ne \rightleftharpoons M \qquad K_1 = 10^{\frac{nE^0_{M^{n+}/M}}{0,059}}$$



$$MA_q + ne \rightleftharpoons M + qA \quad K = \beta_q^{-1}.K_1 = 10^{\frac{nE^0_{MA_q/M}}{0,059}}$$

$$\Rightarrow \beta_q^{-1}.10^{\frac{nE^0_{M^{n+}/M}}{0,059}} = 10^{\frac{nE^0_{MA_q/M}}{0,059}} \Rightarrow E^0_{MA_q/M} = E^0_{M^{n+}/M} - \frac{0,059}{n}\lg\beta_q$$

Ví dụ 5: Tính suất điện động của pin sau:



(-) Pt, H_2 (1 atm) | H^+ (1M) || Ag^+ (0,1 M) | Ag (+)

a) Dung dịch chỉ có $AgNO_3$ 0,1 M.

b) Điện cực bên phải có thêm NH_3 1M. Cho $K_{b\,Ag(NH_3)_2^+} = 10^{7,24}$.

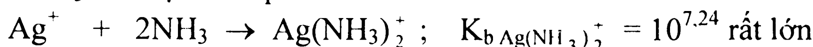
Giải

a) Thế của điện cực phải:

$$E_+ = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059\lg C_{Ag^+} = 0,799 + 0,059\lg 0,1 = +0,74V$$

$$\Rightarrow E_{pin} = E_{(+)} - E_{(-)} = 0,74 - 0,00 = 0,74\ V$$

b) Khi thêm NH_3 vào cực bên phải ta có:



$$Ag^+ + 2NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^+ ; \quad K_{b\,Ag(NH_3)_2^+} = 10^{7,24} \text{ rất lớn}$$

Ban đầu: 0,1   1

Cân bằng: 0   0,8   0,1

Sau đó:



$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3 ; \qquad K_b^{-1}$$

Ban đầu: 0,1   0,8

Cân bằng: 0,1 - x   x   0,8 + x

Giả sử $x << 0,1$

$$\Rightarrow \frac{x.0,8^2}{0,1} = 10^{-7,24} \Rightarrow x = 9.10^{-9}\ M = [Ag^+]$$

$$\Rightarrow E_{(+)} = E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059lg[Ag^+] = 0,799 + 0,059lg9.10^{-9}$$

$$= +0,324\ V$$

$$\Rightarrow E_{pin} = E_{(+)} - E_{(-)} = +0,324\ V$$

• ***Ảnh hưởng của sự tạo thành hợp chất ít tan***

Trong một số trường hợp sự tạo thành các hợp chất ít tan giữa một trong các dạng oxi hoá, khử sẽ làm giảm nồng độ của nó xuống và do đó làm thay đổi thế điện cực của hệ.

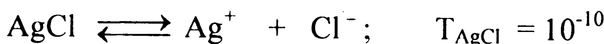
Ví dụ 6: Thế điện cực đối với cặp Ag^+/Ag là 0,799 V. Khi trong hệ có ion Cl^- thì sẽ xuất hiện kết tủa AgCl và tương ứng trong hệ có nửa phản ứng oxi hoá - khử mới:



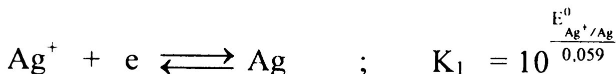
$$AgCl\downarrow + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-;\quad E^0_{AgCl/Ag} = ?$$

Giải

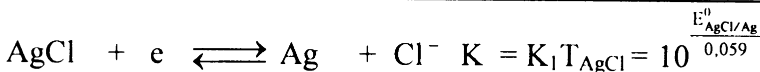
Có thể tính thế $E^0_{AgCl/Ag}$ dựa vào sự tổ hợp sau:



$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-;\quad T_{AgCl} = 10^{-10}$$



$$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag\quad;\quad K_1 = 10^{\frac{E^0_{Ag^+/Ag}}{0,059}}$$



$$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-\quad K = K_1T_{AgCl} = 10^{\frac{E^0_{AgCl/Ag}}{0,059}}$$

$$\Rightarrow E^0_{AgCl/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059lgT_{AgCl} = 0,799 + 0,059lg10^{-10} = 0,222\ V$$

Như vậy sự tạo thành kết tủa đã làm giảm hẳn tính oxi hoá của ion Ag^+.

Ví dụ 7: Cho pin: Pt, H_2 (1 atm) | H^+ (1M) || Fe^{3+}, Fe^{2+}| Pt

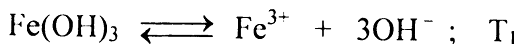
Suất điện động của pin thay đổi ra sao nếu thêm NaOH 1M vào nửa bên phải của pin ?

Giải

Khi thêm NaOH vào nửa bên phải của pin:



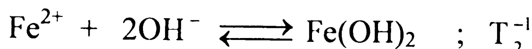
$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$



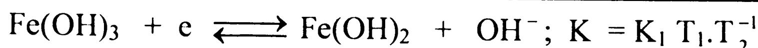
$$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-\ ;\quad T_1$$



$$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}\quad ;\quad K_1$$



$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2\quad ;\quad T_2^{-1}$$



$$Fe(OH)_3 + e \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + OH^-;\ K = K_1\ T_1.T_2^{-1}$$

$$\Rightarrow E_p = E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059lg\frac{T_2}{T_1} - 0,059lg[OH^-] + 0,059lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Do $T_1 >> T_2 \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} << 1$ và coi $[OH^-] \approx 1$ M $\Rightarrow E_p$ giảm $\Rightarrow E_{pin}$ giảm

B. BÀI TẬP

1. Dung dịch X chứa: 0,03 mol K^+; 0,02 mol Ba^{2+} và x mol OH^-. Dung dịch Y chứa: y mol H^+; 0,02 mol NO_3^- và z mol Cl^-. Trộn X với Y thu được 200 ml dung dịch có pH = 13. Tính giá trị của z.

2. Có 500 ml dung dịch X chứa các ion: K^+, HCO_3^-, Cl^- và Ba^{2+}. Lấy 100 ml dung dịch X phản ứng với dung dịch NaOH dư, kết thúc các phản ứng thu được 19,7 gam kết tủa. Lấy 100 ml dung dịch X tác dụng với dung dịch $Ba(OH)_2$ dư, sau khi các phản ứng kết thúc thu được 29,55 gam kết tủa. Cho 200 ml dung dịch X phản ứng với lượng dư dung dịch $AgNO_3$, kết thúc phản ứng thu được 28,7 gam kết tủa. Mặt khác, nếu đun sôi đến cạn 50 ml dung dịch X thì khối lượng chất rắn khan thu được bao nhiêu gam muối khan?

3. Hòa tan hết m gam $Al_2(SO_4)_3$ vào H_2O thu được 300 ml dung dịch X. Cho 150 ml dung dịch X tác dụng với dung dịch chứa 0,3 mol NaOH, kết thúc các phản ứng thu được 2a gam kết tủa. Mặt khác, cho 150 ml dung dịch X còn lại phản ứng với dung dịch chứa 0,55 mol KOH, kết thúc các phản ứng sinh ra a gam kết tủa. Tính giá trị của m và a.

4. Cho biết suất điện động của pin:

Pt, H_2 (1 atm) | H^+ (1M) || Ag^+ (1M) | Ag là 0,795 V ở 25^0C

a) Viết phương trình phản ứng xảy ra trong pin khi pin hoạt động.

b) Tính $E^0_{Ag^+/Ag}$.

5. Cho E^0 ở 25^0C của các cặp Fe^{2+}/Fe và Ag^+/Ag tương ứng bằng - 0,44 V và + 0,80 V. Dùng thêm điện cực hiđro tiêu chuẩn, sơ đồ pin dùng để xác định các thế điện cực đã cho. Hãy cho biết phản ứng xảy ra trong pin được lập từ hai cặp đó hoạt động.

6. Cho: $O_2 \xrightarrow{+0,68V} H_2O_2 \xrightarrow{+1,77V} H_2O$

a) So sánh độ bền giữa các dạng oxi hoá - khử

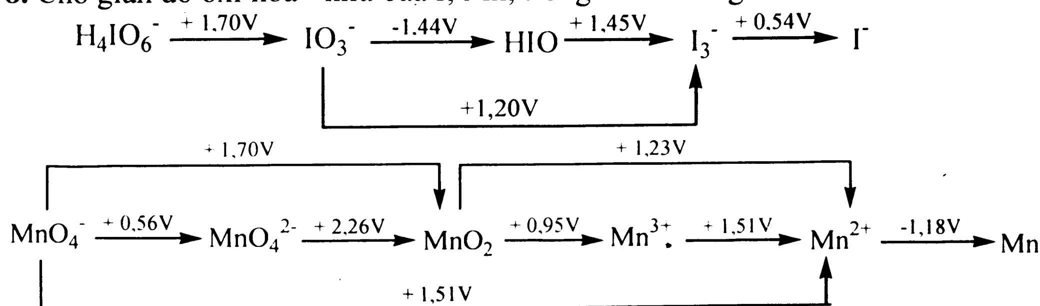
b) Từ dữ kiện trên hãy tính $E^0_{O_2,H^+/H_2O}$ và $E^0_{O_2/OH^-}$.

c) Thiết lập sự phụ thuộc E - pH của các cặp O_2/H_2O và O_2/OH^-.

7. Dựa vào giản đồ oxi hoá - khử của Cr và Mn hãy xét tính bền của các ion Cr^{3+}, Cr^{2+} và MnO_4^{2-} trong dung dịch nước. Cho biết:

Cặp oxi hóa-khử	$Cr_2O_7^{2-}$, H^+/ Cr^{3+}, H_2O	Cr^{3+}/ Cr^{2+}	Cr^{2+}/ Cr	MnO_4^- / MnO_4^{2-}	MnO_4^{2-}, H^+/ MnO_2, H_2O
E^0 (V)	+ 1,33	- 0,40	- 0,91	+ 0,56	+ 2,26

8. Cho giản đồ oxi hoá - khử của I, Mn, trong môi trường axit như:



Viết phương trình phản ứng dưới dạng ion thu gọn khi cho dung dịch KI tác dụng với dung dịch $KMnO_4$ (trong môi trường axit) khi:

a) Sau phản ứng I^- dư

b) Sau phản ứng MnO_4^- dư

9. Hãy viết phương trình phản ứng, nửa phản ứng tại catôt, anôt. Khi các pin sau đây phóng điện: Pin Lơlangse, ắc quy chì, pin kiềm khô, pin Vônta.

10. Cho pin A: $Cu | Cu^{2+}$ (0,01 M) || Ag^+ (0,1 M) | Ag. Tính suất điện động của pin.

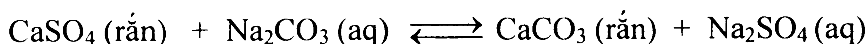
11. Phản ứng giữa $AgNO_3$ và KCl tạo thành kết tủa AgCl và giải phóng năng lượng. Ta có thể tạo thành một tế bào quang điện hoá sinh công nhờ phản ứng đó.

a) Viết công thức của tế bào điện hoá theo IUPAC và các nửa phản ứng điện cực tại anôt và catôt.

b) Tính ΔG^0_{298} của phản ứng kết tủa AgCl và E^0_{298} của tế bào điện hoá.

Biết $T_{AgCl} = 1,6.10^{-10}$.

12. Cho phản ứng:



$$CaSO_4 \text{ (rắn)} + Na_2CO_3 \text{ (aq)} \rightleftarrows CaCO_3 \text{ (rắn)} + Na_2SO_4 \text{ (aq)}$$

$K_{S(CaSO_4)} = 6,3.10^{-5}$; $K_{S(CaCO_3)} = 8,7.10^{-9}$

a) Thiết lập sơ đồ pin dựa trên cơ sở phản ứng trên.

b) Tính E^0_{298} của phản ứng.

c) Tính E_{pin} khi $[Na_2CO_3]$ = 0,5 M; $[Na_2SO_4]$ = 0,05 M.

13. Cho hỗn hợp $KMnO_4$ 0,015 M; H_2O_2 0,085 M; H_2SO_4 0,80 M

a) Tìm thành phần giới hạn của dung dịch.

b) Tính thế của điện cực Pt nhúng trong dung dịch so với thế hiđro chuẩn và so với calomen bão hoà.

Cho biết: $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = +1,51V$; $E^0_{H_2O_2/H_2O} = 1,77V$; $E^0_{O_2,H^+/H_2O} = +1,21V$;

$E^0_{\text{Calomen bão hòa}} = +0,244$ V; $pK_{HSO_4^-} = 2$ và $L_{O_2} = 2.10^{-3}$.

14. Hiđrazin có tính khử mạnh. Cho biết ở 25^0C thế điện cực tiêu chuẩn của cặp: $N_2/N_2H_5^+$ là - 0,23 V.

a) Tính E^0 các cặp $N_2/N_2H_6^{2+}$ và N_2/N_2H_4.

Biết pK_{a1} ($N_2H_6^{2+}$) = 0,27; pK_{a2} ($N_2H_6^{2+}$) = 7,94.

b) Thiết lập sự phụ thuộc E - pH của các cặp oxi hoá - khử của hiđrazin tại:

- pH < 0
- pH = 2 ÷ 7
- pH > 9

c) Viết phương trình ion của phản ứng xảy ra giữa hiđrazin với $KMnO_4$ ở pH = 0 và pH = 9. Cho biết các giá trị pH này hiđrazin đều bị oxi hoá thành N_2.

15. Dung dịch A gồm $AgNO_3$ 0,05M và $Pb(NO_3)_2$ 0,100M. Thêm 10,00 ml KI 0,250 M và HNO_3 0,200 M vào 10 ml dung dịch A. Sau phản ứng nhúng một thanh Ag vào dung dịch B thu được ở trên và ghép thành pin (có cầu muối tiếp xúc hai dung dịch) với một điện cực Ag nhúng vào dung dịch X gồm $AgNO_3$ 0.01 M và KSCN 0,04 M.

a) Lập sơ đồ pin.

b) Tính suất điện động của pin ở 25^0C.

c) Viết phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

d) Tính hằng số cân bằng của phản ứng.

e) Suất điện động của pin thay đổi như thế nào nếu:

- Thêm một ít NaOH vào dung dịch B.
- Thêm một ít $Fe(NO_3)_3$ vào dung dịch X.

Cho: pK_S (AgI) = 16,0; pK_S (PbI_2) = 7,86; pK_S (AgSCN) = 12,0;

$$E^0_{Ag^+/Ag} = 0,799V; \quad \frac{RT}{F}\ln = 0,0592\lg .$$

16. Cho sơ đồ pin: $Cd \mid Cd^{2+} \parallel Cu^{2+} \mid Cu$

Biết $E^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0,403V$; $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,337V$

a) Viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động? Tính suất điện động của pin nếu $[Cd^{2+}] = 0.01M$; $[Cu^{2+}] = 0,001M$

b) Nếu thêm 1 mol NH_3

- Vào nửa bên trái.
- Vào nửa bên phải.
- Vào cả hai bên.

Suất điện động của pin sẽ thay đổi như thế nào?

Biết K_b $Cu(NH_3)_4^{2+} = 10^{12.03}$; K_b $Cd(NH_3)_4^{2+} = 10^{6.56}$

17. Có một pin sau ở 25^0C:



$$Pt \mid Fe^{3+}\ 0,1\ M, Fe^{2+}\ 0,2M \parallel Fe^{3+}\ 0,2\ M, Fe^{2+}\ 0.1\ M \mid Pt$$

a) Tính ΔG của phản ứng xảy ra trong pin.

b) Tính $[Fe^{3+}]$, $[Fe^{2+}]$ tại các điện cực lúc cân bằng.

c) Tính điện lượng (Culông) trao đổi qua dây dẫn (Nếu giả sử thể tích của mỗi dung dịch tại các điện cực là 1 lít). Cho $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77$ V ở 25^0C.

18. Trị số thế điện cực (tiêu) chuẩn của một số điện cực cho trong bảng sau đây:

Điện cực	Số thứ tự của điện cực	Thế điện cực chuẩn (V)
Fe^{3+}/Fe^{2+}	1	0,77
$[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$	2	0,36
$NO, H_2O/ NO_3^-, H^+$	3	0,96
$NO_2^-, OH^- / NO_3^-, H_2O$	4	0,10
Al/ Al^{3+}	5	-1,66

Dựa vào số liệu trên hãy:

a) Lập các pin, tính hiệu thế của từng pin (ghi kết quả đó theo thứ tự giảm dần thành bảng sau)

Thứ tự	Pin gồm		Hiệu điện thế của pin
	Điện cực	Điện cực	

b) Chỉ rõ ảnh hưởng của độ pH đến mức độ oxi hoá NO_3^-.

c) Viết phương trình phản ứng xảy ra trên mỗi điện cực đó và phản ứng xảy ra trong mỗi pin được tạo ra:

α) Từ điện cực 2 với điện cực 5.

β) Từ điện cực 3 với điện cực 5.

δ) Từ điện cực 3 với điện cực 4.

19. Dung dịch A gồm KI 0,050 M và KBr 0,100 M. Thêm 10,00 ml dung dịch $AgNO_3$ 0,150 M vào 10,00 ml dung dịch A. Sau phản ứng người ta nhúng một điện cực Ag vào dung dịch B vừa thu được và ghép thành pin (có cầu muối tiếp xúc hai dung dịch) với một điện cực Ag nhúng vào dung dịch X gồm $AgNO_3$ 0,010 M và KCl 0,030 M. Bỏ qua sự tạo phức hiđroxo của ion Ag^+.

a) Viết sơ đồ pin.

b) Tính suất điện động E_{pin} tại 25^0C khi pin bắt đầu hoạt động.

c) Viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động và tính hằng số cân bằng của phản ứng đó ở 25^0C. Cho : $K_{S(AgCl)} = 10^{-10,0}$; $K_{S(AgBr)} = 10^{-12,3}$;

$K_{S(AgI)} = 10^{-16,0}$; $E^0_{Ag^+/Ag} = +0,799\,V$; $\frac{RT}{F}\ln = 0,0592\lg$.

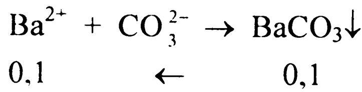
20. Dung dịch X gồm Na_2S 0,010M, KI 0,060M, Na_2SO_4 0,050M.

a) Tính pH của dung dịch X.

b) Thêm dần $Pb(NO_3)_2$ vào dung dịch X cho đến nồng độ 0,090M thì thu được kết tủa A và dung dịch B.

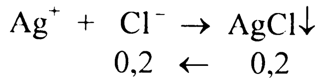
α) Cho biết thành phần hoá học của kết tủa A và dung dịch B.

β) Tính nồng độ các ion trong dung dịch B (không kể sự thuỷ phân của các ion, coi thể tích dung dịch không thay đổi khi thêm $Pb(NO_3)_2$).



$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow$$
$$0,1 \quad \leftarrow \quad 0,1$$

• 200 ml dung dịch X + $AgNO_3$ dư:



$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$
$$0,2 \leftarrow 0,2$$

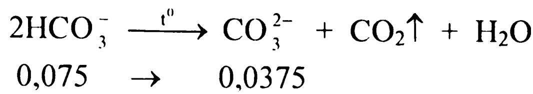
Vậy trong 50 ml dung dịch X chứa: 0,075 mol HCO_3^-; 0,05 mol Ba^{2+}; 0,05 mol Cl^- và K^+.

Theo định luật bảo toàn điện tích:

$$n_{K^+} + 2n_{Ba^{2+}} = n_{HCO_3^-} + n_{Cl^-}$$

$$\Rightarrow n_{K^+} = n_{HCO_3^-} + n_{Cl^-} - 2n_{Ba^{2+}} = 0,075 + 0,05 - 2.0,05 = 0,025\,mol$$

Nung nóng 50 ml dung dịch X:



$$2HCO_3^- \xrightarrow{t^0} CO_3^{2-} + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$0,075 \rightarrow 0,0375$$

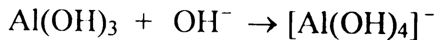
$$\Rightarrow m_{\text{chất rắn}} = m_{K^+} + m_{Ba^{2+}} + m_{CO_3^{2-}} + m_{Cl^-}$$

$$= 39.0,025 + 137.0,05 + 60.0,0375 + 35,5.0,05 = 11,85\,gam$$



3. $$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$

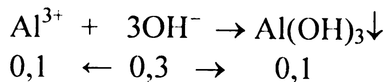
Nếu Al^{3+} hết, OH^- còn



$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$$

Xét hai trường hợp sau:

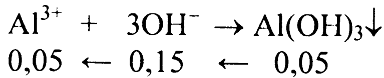
• *Trường hợp 1:* Al^{3+} còn, OH^- hết



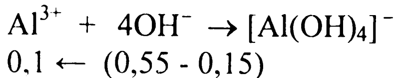
$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$
$$0,1 \leftarrow 0,3 \rightarrow 0,1$$

$\Rightarrow 2a = 7,8 \Rightarrow a = 3,9$ gam

Khi cho 150 ml dung dịch X tác dụng với 0,55 mol KOH thu được 3,9 gam kết tủa. Chứng tỏ kết tủa tan một phần.



$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$
$$0,05 \leftarrow 0,15 \leftarrow 0,05$$

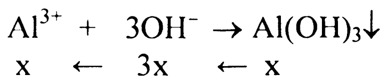


$$Al^{3+} + 4OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$$
$$0,1 \leftarrow (0,55 - 0,15)$$

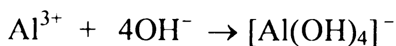
$\Rightarrow \Sigma n_{Al^{3+}} = 0,05 + 0,1 = 0,15$ mol $\Rightarrow n_{Al_2(SO_4)_3}$ ban đầu = 2.0,075 = 0,15 mol

$\Rightarrow m = 342.0,15 = 51,3$ gam

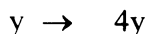
• *Trường hợp 2:* Al^{3+} hết, OH^- vừa hết hoặc còn. Đặt $x = \dfrac{2a}{78}$ mol



$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$
$$x \leftarrow 3x \leftarrow x$$



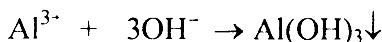
$$Al^{3+} + 4OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$$



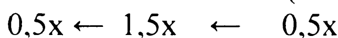
$$y \rightarrow 4y$$

$\Rightarrow n_{OH^-} = 3x + 4y = 0,3$ (1)

Khi cho 150 ml dung dịch X tác dụng với 0,55 mol KOH thu được a gam kết tủa. Ta cũng có:



$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$



$$0,5x \leftarrow 1,5x \leftarrow 0,5x$$



$$Al^{3+} + 4OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$$



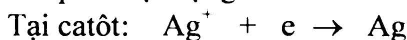
$$(0,5x + y) \rightarrow 4(0,5x + y)$$

$\Rightarrow n_{OH^-} = 3,5x + 4y = 0,55$ (2)

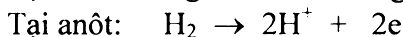
Dễ thấy hệ (1)(2) vô nghiệm (loại)

4.

a) Khi pin hoạt động:



Tại catôt: $Ag^+ + e \rightarrow Ag$



Tại anôt: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$



Phản ứng: $2Ag^+ + H_2 \rightarrow 2Ag + 2H^+$

b) Do các chất đều ở điều kiện chuẩn nên:

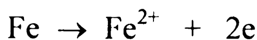
$$E_{pin} = E^0_{pin} = E^0_{Ag^+/Ag} - E^0_{2H^+/H_2} = 0,795$$

$$\Rightarrow E^0_{Ag^+/Ag} = 0,795 + 0 = 0,795\ V$$

5. $\oplus$ H_2 (P = 1 atm), Pt | H^+ 1M || Fe^{2+} 1M | Fe $\ominus$

$E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V < E^0_{2H^+/H_2} = 0,00V \Rightarrow$ Cực Fe: cực (-); Cực Hiđro: cực (+)

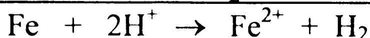
Phản ứng:



$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$



$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$



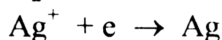
$$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$$

$\ominus$ H_2(Pt) | H^+ (1M) || Ag^+ (1M) | Ag $\oplus$

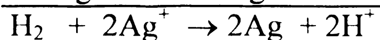
Phản ứng:



$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$$



$$Ag^+ + e \rightarrow Ag$$

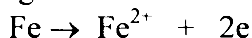


$$H_2 + 2Ag^+ \rightarrow 2Ag + 2H^+$$

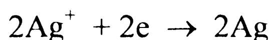
$\ominus$ Fe | Fe^{2+} (1M) || Ag^+ (1M) | Ag $\oplus$

$E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V < E^0_{Ag^+/Ag} = +0,80V$ g $\Rightarrow$ Cực Fe: cực (-); Cực Ag: cực (+)

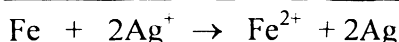
Phản ứng:



$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$



$$2Ag^+ + 2e \rightarrow 2Ag$$

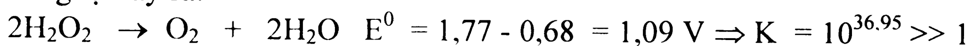


$$Fe + 2Ag^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Ag$$

6.

a) Do $E^0_{O_2/H_2O_2} < E^0_{H_2O_2/H_2O} \Rightarrow$ Tính oxi hóa H_2O_2 mạnh hơn O_2 và tính khử H_2O_2 lớn hơn H_2O.

Phản ứng tự xảy ra:

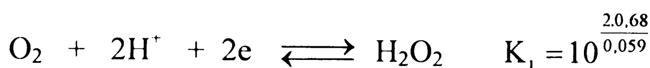


$$2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O \quad E^0 = 1,77 - 0,68 = 1,09\ V \Rightarrow K = 10^{36,95} >> 1$$

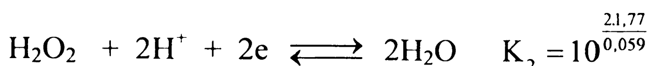
Vậy H_2O_2 là dạng kém bền hơn so với 2 dạng O_2 và H_2O.

b)

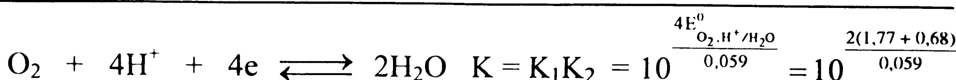
• Tính $E^0_{O_2,H^+/H_2O}$:



$$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2 \qquad K_1 = 10^{\frac{2.0,68}{0,059}}$$



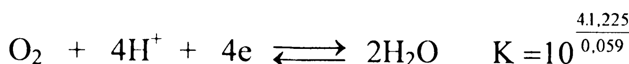
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O \qquad K_2 = 10^{\frac{2.1,77}{0,059}}$$



$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O \quad K = K_1K_2 = 10^{\frac{4E^0_{O_2,H^+/H_2O}}{0,059}} = 10^{\frac{2(1,77+0,68)}{0,059}}$$

$$\Rightarrow E^0_{O_2,H^+/H_2O} = \frac{1}{2}(0,68+1,77) = 1,225\,V$$

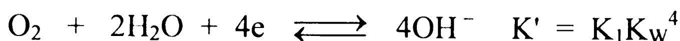
• Tính $E^0_{O_2/OH^-}$:



$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O \qquad K = 10^{\frac{4.1,225}{0,059}}$$



$$4H_2O \rightleftharpoons 4H^+ + 4OH^- \qquad (K_W)^4 = (10^{-14})^4$$



$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^- \qquad K' = K_1K_W{}^4$$

$$\Rightarrow E^0_{O_2/OH^-} = (1,225 - \frac{56.0,059}{4}) = 0,399\ V$$

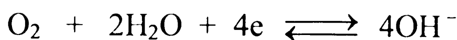
c)



$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$$

$$\Rightarrow E_{O_2,H^+/H_2O} = E^0_{O_2,H^+/H_2O} + \frac{0,059}{4}\lg P_{O_2} - 0,059pH$$

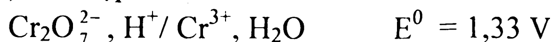
$$= 1,225 + \frac{0,059}{4}\lg P_{O_2} - 0,059pH$$



$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$$

$$\Rightarrow E_{O_2/OH^-} = E^0_{O_2/OH^-} + \frac{0,059}{4}\lg P_{O_2} + 0,059(14 - pH)$$

7. a) Các cặp oxi hoá khử



$Cr_2O_7^{2-}, H^+/Cr^{3+}, H_2O \qquad E^0 = 1,33\ V$



$Cr^{3+}/Cr^{2+} \qquad E^0 = -0,40\ V$



$Cr^{2+}/Cr \qquad E^0 = -0,91\ V$

Do đó trong dung dịch đồng thời có mặt $Cr_2O_7^{2-}$, Cr^{3+}, Cr^{2+} (trong môi trường axit thì oxi hoá mạnh nhất là ion $Cr_2O_7^{2-}$, chất khử mạnh nhất là ion Cr^{2+}). Do đó phản ứng tự phát là



$$Cr_2O_7^{2-} + 6Cr^{2+} + 14H^+ \rightarrow 8Cr^{3+} + 7H_2O$$

Như vậy trong điều kiện đã cho: ion Cr^{3+} là ion bền nhất.

- Nếu trong bình phản ứng có chứa đồng thời các ion Cr^{2+}, Cr^{3+} (tan trong dung dịch) cùng với Cr (rắn) thì chất oxi hoá mạnh nhất là Cr^{3+}. Do đó có phản ứng xảy ra:



$$Cr^{3+} + Cr \rightarrow 2Cr^{2+}$$

Vậy trong điều kiện đã cho ion Cr^{2+} là ion bền nhất.

b) Ta xét các cặp oxi hoá - khử sau trong giản đồ oxi hoá - khử của Mn:



$$E^0_{MnO_4^-/MnO_4^{2-}} = +0,56\,V;\ E^0_{MnO_4^{2-},H^+/MnO_2,H_2O} = +2,26\,V$$

Ta thấy: MnO_4^{2-} vừa là chất oxi hoá mạnh nhất, vừa là chất khử mạnh nhất nên phản ứng tự phát xảy ra là:

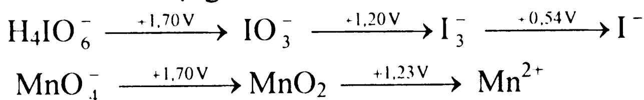
$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow MnO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O$$

Như vậy ion MnO_4^{2-} là trạng thái oxi hoá kém bền hơn so với MnO_2 và MnO_4^-. Khi giữ lâu trong dung dịch nước ở môi trường axit thì ion MnO_4^{2-} sẽ tự chuyển thành 2 dạng bền hơn là MnO_2 và MnO_4^-.

Từ các ví dụ trên ta thấy: Trong giản đồ oxi hoá khử của một nguyên tố, trạng thái nào có thế oxi hoá khử phía trước âm hơn phía sau thì dạng đó kém bền, sẽ tự biến đổi thành hai trạng thái oxi hoá - khử kia. Nếu trạng thái oxi hoá có thế oxi hoá phía trước (bên trái) dương hơn thế oxi hoá phía sau thì trạng thái oxi hoá đó bền hơn hai trạng thái oxi hoá liên tiếp phía trước và phía sau nó.

8. Theo nhận xét ở bài 5 thì HIO là dạng kém bền và MnO_4^-, Mn^{3+} cũng là dạng kém bền. Do trong môi trường axit nên Mn không thể tồn tại (do $E^0_{2H^+/H_2} > E^0_{Mn^{2+}/Mn}$).

Như vậy ta có thể viết lại giản đồ oxi hoá - khử của I và Mn như sau:



$$H_4IO_6^- \xrightarrow{+1,70V} IO_3^- \xrightarrow{+1,20V} I_3^- \xrightarrow{+0,54V} I^-$$

$$MnO_4^- \xrightarrow{+1,70V} MnO_2 \xrightarrow{+1,23V} Mn^{2+}$$

a) Do sau phản ứng I^- dư nên không thể tồn tại $H_4IO_6^-$, IO_3^- (vì $E^0_{H_4IO_6^-/IO_3^-}$ và $E^0_{IO_3^-/I_3^-}$ lớn hơn $E^0_{I_3^-/I^-}$ nên cả $H_4IO_6^-$ và IO_3^- đều oxi hoá được I^-).

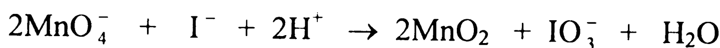
Không thể tồn tại MnO_4^- và MnO_2 do chúng đều oxi hoá được I^- thành I_3^-. Do đó MnO_4^- bị khử thành Mn^{2+} và I^- bị oxi hoá thành I_3^-. Phản ứng xảy ra là:



$$2MnO_4^- + 15I^- + 16H^+ \rightarrow 5I_3^- + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

b) Phản ứng nếu MnO_4^- dư thì không thể tồn tại Mn^{2+} do MnO_4^- có thể oxi hoá Mn^{2+} thành MnO_2.

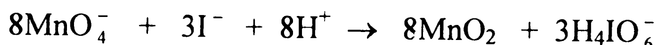
Mặt khác nếu MnO_4^- dư thì I^- và I_3^- không thể tồn tại được (do $E^0_{MnO_4^-/MnO_2} > E^0_{I_3^-/I^-}$ và $E^0_{IO_3^-/I_3^-}$ nên MnO_4^- có thể oxi hoá I^- và I_3^-). Vậy phản ứng xảy ra là:



$$2MnO_4^- + I^- + 2H^+ \rightarrow 2MnO_2 + IO_3^- + H_2O$$

Tuy nhiên vẫn có một lượng rất nhỏ $H_4IO_6^-$ sinh ra do

$$E^0_{MnO_4^-/MnO_2} = E^0_{H_4IO_6^-/IO_3^-} = +1,70\ V$$



$$8MnO_4^- + 3I^- + 8H^+ \rightarrow 8MnO_2 + 3H_4IO_6^-$$

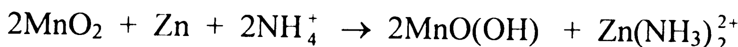
9. a) Pin Lơclangse: (anot) $Zn \mid NH_4^+, Zn^{2+}, H_2O \mid MnO_2$ (catot)

Khi pin hoạt động: $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$

Tại catôt: $MnO_2 + H^+ + e \rightarrow MnO(OH)$

Tại anôt: $Zn + 2NH_3 \rightarrow Zn(NH_3)_2^{2+} + 2e$

Phản ứng chung:



$$2MnO_2 + Zn + 2NH_4^+ \rightarrow 2MnO(OH) + Zn(NH_3)_2^{2+}$$

b) Ắc qui chì: (anot) $Pb \mid H_2SO_4\ 40\% \mid Pb, PbO_2$ (catot)



$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$$

Tại anôt: $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e$

Tại catôt: $PbO_2 + 2e + 4H^+ \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$

Cả hai cực: $Pb^{2+} + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4 + H^+$

Phản ứng chung: $PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$

c) Pin kiềm khô: (anot) $Zn \mid MnO_2$ (bột nhão), $OH^- \mid C$ (graphit) (catot)

Hoạt động tương tự như pin Lơclangse

d) Pin Vonta

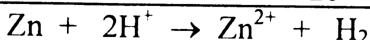


$$Zn \mid H^+ \mid Cu$$

Khi pin hoạt động:

Tại catôt: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

Tại anôt: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$



$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$$

10. a) Ta có:

$$E_{phải} = E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059\lg C_{Ag^+} = 0,8 + 0,059\lg 0,1 = 0,741\ V$$

$$E_{trái} = E_{Cu^{2+}/Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2}\lg C_{Cu^{2+}} = 0,34 + \frac{0,059}{2}\lg 0,01 = 0,281\ V$$

$$\Rightarrow E_{pin} = E_p - E_t = 0,741 - 0,281 = 0,460\ V$$

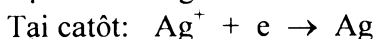
11. a) Tế bào điện hoá thường dùng:



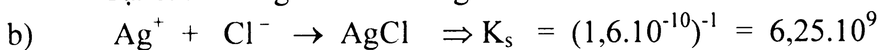
(Anôt) Ag, AgCl | KCl || $AgNO_3$ | Ag (Catôt)



Tại anot: $Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + 1e$



Tại catôt: $Ag^+ + e \rightarrow Ag$



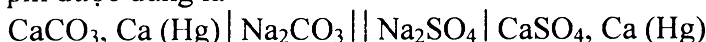
b) $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \Rightarrow K_s = (1,6.10^{-10})^{-1} = 6,25.10^9$

$\Delta G^0_{298} = - RTlnK_s = - 8,314.298\ ln6,25.10^9 = - 55,89$ KJ

Mặt khác: $\Delta G^0_{298} = - nFE^0_{298} \Rightarrow E^0_{298} = \dfrac{55890}{1.96500} = 0,58$ V

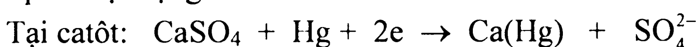
12.

a) Ta có sơ đồ pin được dùng là

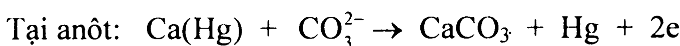


$CaCO_3$, Ca (Hg) | Na_2CO_3 || Na_2SO_4 | $CaSO_4$, Ca (Hg)

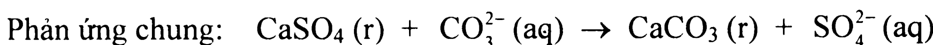
Khi pin hoạt động:



Tại catôt: $CaSO_4 + Hg + 2e \rightarrow Ca(Hg) + SO_4^{2-}$



Tại anôt: $Ca(Hg) + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 + Hg + 2e$



Phản ứng chung: $CaSO_4\ (r) + CO_3^{2-}\ (aq) \rightarrow CaCO_3\ (r) + SO_4^{2-}\ (aq)$

b) Ta có: $K_C = \dfrac{[SO_4^{2-}]}{[CO_3^{2-}]} = \dfrac{K_{S(CaSO_4)}}{K_{S(CaCO_3)}} = 7,241.10^3$

$\Rightarrow \Delta G^0_{298} = - RTlnK_S = -nFE^0_{phản\ ứng} \Rightarrow E^0_{phản\ ứng} = 0,114$ V

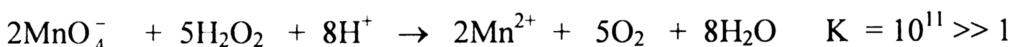
c) $E_{pin} = E^0_{pin} + \dfrac{0,059}{2} lg\dfrac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} = 0,1935V$

13. a) Do $E^0_{O_2,H^+/H_2O} = +1,21V < E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = + 1,51\ V < E^0_{H_2O_2/H_2O} = 1,77V$

- Phản ứng xảy ra trong dung dịch là:



$H_2SO_4 \rightarrow HSO_4^- + H^+$



$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 8H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O \qquad K = 10^{11} >> 1$

C_0:	0,015	0,085	0,80		
ΔC:	- 0,034	- 0,085	- 0,012	0,034	0,085
C:	0,116	0	0,698	0,034	0,085

Vậy thành phần giới hạn: MnO_4^-: 0,116M; H^+: 0,698M; O_2: 2.10^{-3}M (Do 1 phần bay ra khỏi dung dịch); Mn^{2+}: 0,034M; HSO_4^-: 0,80M

Xét cân bằng:



$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-} \qquad K = 10^{-2}$

[ ]: 0,8 - x $\qquad$ 0,698 + x $\qquad$ x

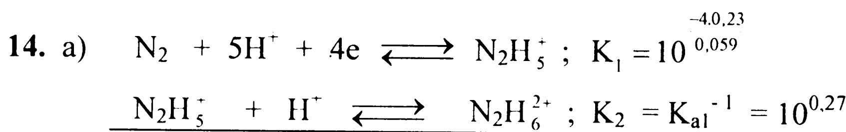
$\Rightarrow \dfrac{(0,698 + x)x}{0,8-x} = 10^{-2} \Rightarrow x = 0,011\ M \Rightarrow [H^+] = 0,709\ M$

$$\Rightarrow E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,059}{5}\lg\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$= 1,51 + \frac{0,059}{5}\lg\frac{0,116.(0,698)^8}{0,034} = +1,502\ V$$

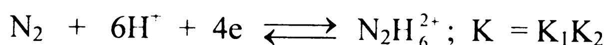
So với điện cực calomen bão hoà: $E = 1,502 - 0,244 = 1,258$ V

14. a)



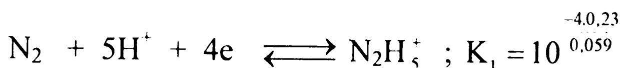
$$N_2 + 5H^+ + 4e \rightleftharpoons N_2H_5^+ \ ;\ K_1 = 10^{\frac{-4.0,23}{0,059}}$$

$$N_2H_5^+ + H^+ \rightleftharpoons N_2H_6^{2+} \ ;\ K_2 = K_{a1}^{-1} = 10^{0,27}$$



$$N_2 + 6H^+ + 4e \rightleftharpoons N_2H_6^{2+} \ ;\ K = K_1K_2$$

$$\Rightarrow E^0_{N_2/N_2H_6^{2+}} = -0,23 + \frac{0,059}{4}.0,27 = -0,226\ V$$



$$N_2 + 5H^+ + 4e \rightleftharpoons N_2H_5^+ \ ;\ K_1 = 10^{\frac{-4.0,23}{0,059}}$$



$$N_2H_5^+ \rightleftharpoons N_2H_4 + H^+ \ ;\ K_2 = K_{a2} = 10^{-7,94}$$



$$N_2 + 5H^+ + 4e \rightleftharpoons N_2H_4 + H^+ \ ;\ K = K_1K_2$$

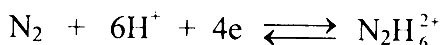
$$\Rightarrow E^0_{N_2/N_2H_4} = -0,23 - \frac{0,059}{4}.(-7,94) = -0,113\ V$$

b) • $pH = 0 \Rightarrow [H^+] = 1$ M

$$\frac{[N_2H_4]}{[N_2H_6^{2+}]} = \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[H^+]^2} = 10^{-8,21} << 1$$

$$\frac{[N_2H_5^+]}{[N_2H_6^{2+}]} = \frac{K_{a_1}}{[H^+]} = 10^{-0,27} = 0,537 < 1$$

$\Rightarrow pH < 0 \Rightarrow$ Hiđrazin tồn tại chủ yếu dưới dạng $N_2H_6^{2+}$



$$N_2 + 6H^+ + 4e \rightleftharpoons N_2H_6^{2+}$$

$$\Rightarrow E = E^0_{N_2/N_2H_6^{2+}} + \frac{0,059}{4}\lg\frac{P_{N_2}}{[N_2H_6^{2+}]} + \frac{0,059}{4}\lg[H^+]^6$$

$$= -0,226 + \frac{0,059}{4}\lg\frac{P_{N_2}}{[N_2H_6^{2+}]} - 0,0885pH$$

• $pH = 2 \Rightarrow [H^+] = 0,01$ M

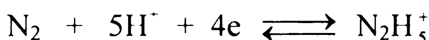
$$\frac{[N_2H_4]}{[N_2H_5^+]} = \frac{K_{a_2}}{[H^+]} = 10^{-5,94} << 1$$

$$\frac{[N_2H_6^{2+}]}{[N_2H_5^+]} = \frac{[H^+]}{K_{a_1}} = 10^{-1,73} << 1$$

• pH = 7 ⇒ $[H^+] = 10^{-7}$ M

$$\frac{[N_2H_4]}{[N_2H_5^+]} = \frac{K_{a_2}}{[H^+]} = 10^{-0,94} < 1 \; ; \; \frac{[N_2H_6^{2+}]}{[N_2H_5^+]} = \frac{[H^+]}{K_{a_1}} = 10^{-6,73} << 1$$

⇒ 2 < pH < 7 ⇒ Hiđrazin tồn tại chủ yếu ở dạng $N_2H_5^+$



$$N_2 + 5H^+ + 4e \rightleftharpoons N_2H_5^+$$

$$\Rightarrow E = E^0_{N_2/N_2H_5^+} + \frac{0,059}{4}\lg\frac{P_{N_2}}{[N_2H_5^+]} + \frac{0,059}{4}\lg[H^+]^5$$

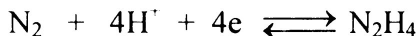
$$= -0,23 + \frac{0,059}{4}\lg\frac{P_{N_2}}{[N_2H_5^+]} - 0,07375pH$$

• Ở pH = 9 ⇒ $[H^+] = 10^{-9}$ M

$$\frac{[N_2H_5^+]}{[N_2H_4]} = K_{a_2}^{-1}.[H^+] = 10^{7,94}.10^{-9} << 1$$

$$\frac{[N_2H_6^{2+}]}{[N_2H_4]} = K_{a_1}^{-1}.K_{a_2}^{-1}.[H^+]^2 = 10^{-9,79} << 1$$

⇒ pH > 9 ⇒ Hiđrazin tồn tại chủ yếu ở dạng N_2H_4

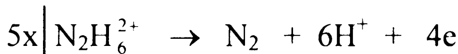


$$N_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons N_2H_4$$

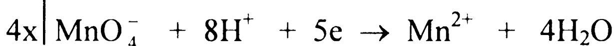
$$\Rightarrow E = E^0_{N_2/N_2H_4} + \frac{0,059}{4}\lg\frac{P_{N_2}}{[N_2H_4]} + \frac{0,059}{4}\lg[H^+]^4$$

$$= -0,113 + \frac{0,059}{4}\lg\frac{P_{N_2}}{[N_2H_4]} - 0,059pH$$

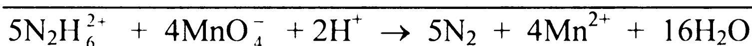
c) pH = 0 ⇒ Hiđrazin tồn tại chủ yếu dưới dạng $N_2H_6^{2+}$.



5x | $N_2H_6^{2+} \rightarrow N_2 + 6H^+ + 4e$

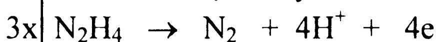


4x | $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

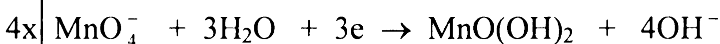


$5N_2H_6^{2+} + 4MnO_4^- + 2H^+ \rightarrow 5N_2 + 4Mn^{2+} + 16H_2O$

• pH = 9 ⇒ Hiđrazin tồn tại chủ yếu dưới dạng N_2H_4



3x | $N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4H^+ + 4e$



4x | $MnO_4^- + 3H_2O + 3e \rightarrow MnO(OH)_2 + 4OH^-$

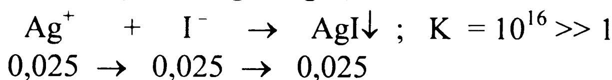


$3N_2H_4 + 4MnO_4^- \rightarrow 3N_2 + 4MnO(OH)_2 + 4OH^-$

15. a) $C_{Ag^+} = \dfrac{0{,}05.10}{10+10} = 0{,}025M$; $C_{Pb^{2+}} = \dfrac{0{,}1.10}{10+10} = 0{,}05M$;

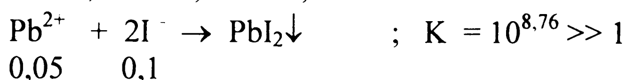
$C_{I^-} = \dfrac{0{,}25.10}{10+10} = 0{,}125M$; $C_{H^+} = \dfrac{0{,}2.10}{10+10} = 0{,}1M$

Các tương tác xảy ra trong dung dịch B:



$$Ag^+ \;+\; I^- \;\rightarrow\; AgI\downarrow \;;\; K = 10^{16} >> 1$$
$$0{,}025 \rightarrow 0{,}025 \rightarrow 0{,}025$$

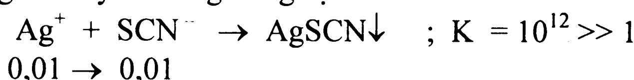
$\Rightarrow C_{I^-}$ dư $= 0{,}125 - 0{,}025 = 0{,}1M$



$$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2\downarrow \;;\; K = 10^{8,76} >> 1$$
$$0{,}05 \quad 0{,}1$$

Vậy thành phần giới hạn của dung dịch B gồm AgI, PbI_2, H^+ và NO_3^-.

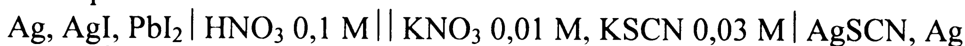
Tương tác xảy ra trong dung dịch X:



$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN\downarrow \;;\; K = 10^{12} >> 1$$
$$0{,}01 \rightarrow 0{,}01$$

Thành phần giới hạn của dung dịch X gồm AgSCN, SCN^- dư: 0,03 M, NO_3^-

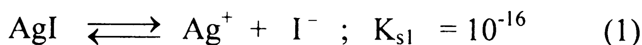
$\Rightarrow$ Sơ đồ pin:



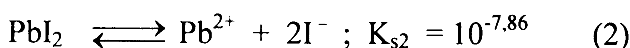
Ag, AgI, PbI_2 | HNO_3 0,1 M || KNO_3 0,01 M, KSCN 0,03 M | AgSCN, Ag

b) Tính suất điện động:

• Với điện cực bên trái:



$$AgI \rightleftarrows Ag^+ + I^- \;;\; K_{s1} = 10^{-16} \qquad (1)$$



$$PbI_2 \rightleftarrows Pb^{2+} + 2I^- \;;\; K_{s2} = 10^{-7,86} \qquad (2)$$

Do $K_{s2} >> K_{s1} \Rightarrow I^-$ chủ yếu là do cân bằng (2) sinh ra.

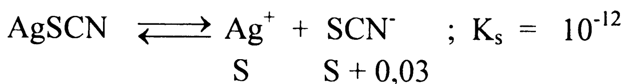
$\Rightarrow [I^-] = 2.\sqrt[3]{\dfrac{10^{-7,86}}{4}} = 3{,}022.10^{-3}$ M

$\Rightarrow [Ag^+] = \dfrac{10^{-16}}{3{,}022.10^{-3}} = 3{,}31.10^{-14}$ M $<< 3{,}022.10^{-3}$ M

$\Rightarrow$ Giả thiết I^- hoàn toàn do PbI_2 sinh ra là chấp nhận được.

$E_t = E^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}0592\lg[Ag^+] = 0{,}001$ V

Tại dung dịch X:



$$AgSCN \rightleftarrows Ag^+ + SCN^- \;;\; K_s = 10^{-12}$$
$$S \qquad S + 0{,}03$$

$\Rightarrow S(S + 0{,}03) = 10^{-12}$

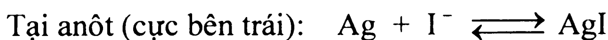
Giả sử $S << 0{,}03 \Rightarrow S = 3{,}33.10^{-11}$ M $<< 0{,}03$ M (chấp nhận giả sử)

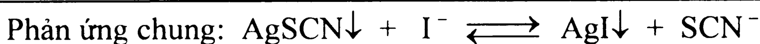
$E_p = E^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}0592\lg[Ag^+] = 0{,}179$ V

Vậy $E_{pin} = E_p - E_t = 0{,}179 - 0{,}001 = 0{,}178$ V

c) Phản ứng xảy ra khi pin hoạt động


Tại catôt (cực bên phải): $AgSCN + e \rightleftharpoons Ag + SCN^-$


Tại anôt (cực bên trái): $Ag + I^- \rightleftharpoons AgI$


Phản ứng chung: $AgSCN\downarrow + I^- \rightleftharpoons AgI\downarrow + SCN^-$

d) Hằng số cân bằng của phản ứng:

$$K_C = 10^{\frac{1.0,178}{0,0592}} = 10^3$$

e) Thêm một ít NaOH vào B.

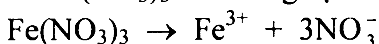

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

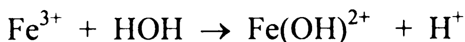
Trong B còn H^+ (0,1 M) nên OH^- sẽ bị trung hoà theo phản ứng:


$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

$\Rightarrow [Ag^+]$ coi như không đổi $\Rightarrow E_{pin}$ cũng không thay đổi.

- Thêm một ít $Fe(NO_3)_3$ vào dung dịch X:


$$Fe(NO_3)_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3NO_3^-$$


$$Fe^{3+} + HOH \rightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+$$


$$H^+ + SCN^- \rightarrow HSCN$$

$\Rightarrow [SCN^-]$ giảm $\Rightarrow [Ag^+]$ tăng $\Rightarrow E_{pin}$ tăng

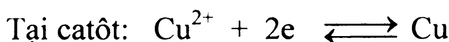
16.

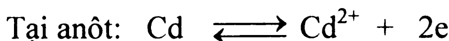
a) $E_{Cd^{2+}/Cd} = E^0_{Cd^{2+}/Cd} + \frac{0,059}{2}lg[Cd^{2+}] = -0,403 + \frac{0,059}{2}lg0,01 = -0,462V$

$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2}lg[Cu^{2+}] = 0,337 + \frac{0,059}{2}lg0,001 = 0,2485V$

Do $E_{Cu^{2+}/Cu} > E_{Cd^{2+}/Cd}$ nên sơ đồ pin sẽ là:


(Anot) $Cd | Cd^{2+} || Cu^{2+} |$ Cu (Catot)

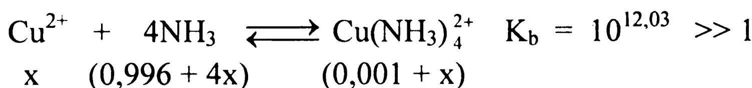

Tại catôt: $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$


Tại anôt: $Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e$


Phản ứng: $Cu^{2+} + Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + Cu$

$E_{pin} = 0,2485 - (-0,462) = 0,7105V$

b) • Thêm NH_3 vào nửa bên phải pin:


$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} \quad K_b = 10^{12,03} >> 1$$

$$x \quad (0,996 + 4x) \quad (0,001 + x)$$

Giả sử x << 0,001

$\Rightarrow [Cu^{2+}] = x = \frac{10^{-3}}{10^{12,03}.(0,996)^4} = 9,483.10^{-16}$ M << 0,001 (chấp nhận giả sử)

$$\Rightarrow E_{Cu^{2+}/Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2}lg[Cu^{2+}] = 0,337 + \frac{0,059}{2}lg9,483.10^{-16} = -0,106V$$

$\Rightarrow E_{pin} = -0,106 - (-0,462) = 0,356V$

- Thêm NH_3 vào nửa bên trái của pin:

Tương tự như trên ta cũng có:

$$E_{Cd^{2+}/Cd} = -0,653\ V \Rightarrow E_{pin} = 0,337 - (-0,653) = 0,99V$$

- Thêm NH_3 vào cả hai nửa pin:

$$E_{pin} = -0,106 - (-0,653) = 0,547V$$

17. a) Ta có:

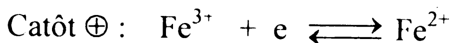
$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}\ trái = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059lg\frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}} = 0,77 + 0,059lg\frac{0,1}{0,2} = 0,752V$$

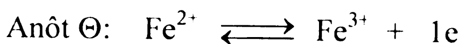
$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}\ phải = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059lg\frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}} = 0,77 + 0,059lg\frac{0,2}{0,1} = 0,788V$$

Như vậy, cực phải là cực dương, cực trái là cực âm

$$E_{pin} = 0,788 - 0,752 = 0,036V$$

Các nửa phản ứng:





$$\Delta G = -nFE_{pin} = -1.96500.0,036 = -3474J$$

b) Lúc cân bằng:

Tại điện cực trái: $[Fe^{3+}] = 0,1 + x$; $[Fe^{2+}] = 0,2 - x$

Tại điện cực phải: $[Fe^{3+}] = 0,2 - x$; $[Fe^{2+}] = 0,1 + x$

Do khi cân bằng: $E_t = E_p \Rightarrow \frac{0,1+x}{0,2-x} = \frac{0,2-x}{0,1+x} \Rightarrow x = 0,05M$

$\Rightarrow [Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 0,15\ M$

c) Điện lượng trao đổi qua dây dẫn là:

$$Q = n_eF = 0,05.96500 = 4825C.$$

18.

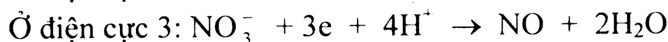
a) Ta có kết quả sau:

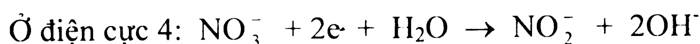
Thứ tự	Pin gồm		Hiệu điện thế của pin
	Điện cực	Điện cực	
1	3	5	0,96 + 1,66 = 2,62
2	1	5	0,77 + 1,66 = 2,43
3	2	5	0,36 + 1,66 = 2,02
4	4	5	0,1 + 1,66 = 1,76
5	3	4	0,96 - 0,10 = 0,86
6	1	4	0,77 - 0,1 = 0,67
7	3	2	0,96 - 0,36 = 0,60

8	1	2	0,77 - 0,36 = 0,41
9	2	4	0,36 - 0,10 = 0,26
10	3	1	0,96 - 0,77 = 0,19

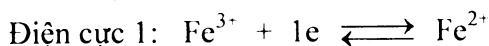
b) Theo bảng a, trong môi trường axit (có H^+ hoặc H_3O^+) NO_3^- thể hiện tính oxi hoá mạnh hơn nhiều so với môi trường trung tính (chỉ có H_2O). Cụ thể:

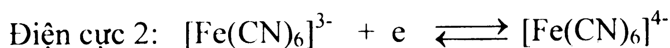
Ở điện cực:

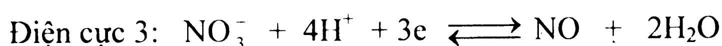

Ở điện cực 3: $NO_3^- + 3e + 4H^+ \rightarrow NO + 2H_2O$

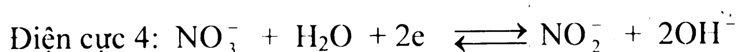

Ở điện cực 4: $NO_3^- + 2e + H_2O \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$

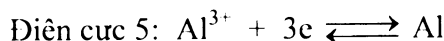
c) Phản ứng xảy ra ở mỗi điện cực như sau:


Điện cực 1: $Fe^{3+} + 1e \rightleftarrows Fe^{2+}$


Điện cực 2: $[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-}$


Điện cực 3: $NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftarrows NO + 2H_2O$

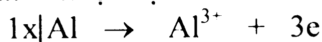

Điện cực 4: $NO_3^- + H_2O + 2e \rightleftarrows NO_2^- + 2OH^-$

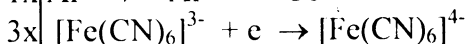

Điện cực 5: $Al^{3+} + 3e \rightleftarrows Al$

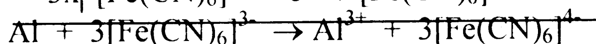
Phản ứng xảy ra trong pin

Nguyên tắc khi lập pin là điện cực có thế điện cực (tiêu) chuẩn dương hơn sẽ là điện cực dương (+) đặt ở bên phải, điện cực kia là điện cực âm (-) đặt bên trái. Cụ thể:

• Pin α: Điện cực 5 Điện cực 2

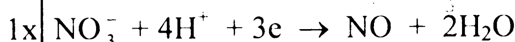

$1x|\ Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$

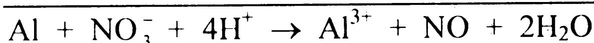

$3x|\ [Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$


$Al + 3[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Al^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-}$

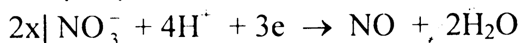
• Pin β: Điện cực 5 Điện cực 3

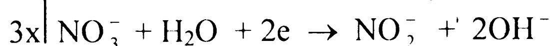

$1x|\ Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$

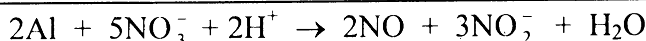

$1x|\ NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$


$Al + NO_3^- + 4H^+ \rightarrow Al^{3+} + NO + 2H_2O$

• Pin δ: Điện cực 4 Điện cực 3

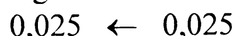

$2x|\ NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$

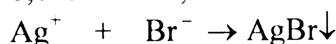

$3x|\ NO_3^- + H_2O + 2e \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$

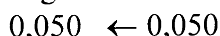

$2Al + 5NO_3^- + 2H^+ \rightarrow 2NO + 3NO_2^- + H_2O$

19. a) • A + $AgNO_3$: $C_{Ag^+} = 0,075M; C_{I^-} = 0,025M; C_{Br^-} = 0,050M$


$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow$

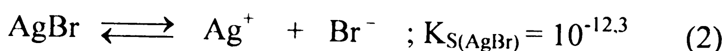

$0,025 \leftarrow 0,025$


$Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr\downarrow$


$0,050 \leftarrow 0,050$

Trong dung dịch xuất hiện đồng thời hai kết tủa AgI và AgBr

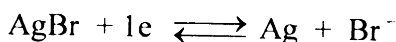

$$AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^- \quad ; K_{S(AgI)} = 10^{-16,0} \qquad (1)$$


$$AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br^- \quad ; K_{S(AgBr)} = 10^{-12,3} \qquad (2)$$

Do $K_{S(AgI)} << K_{S(AgBr)}$ nên cân bằng (2) là cân bằng chủ yếu trong dung dịch.


$$AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br^- \quad ; K_{S(AgBr)} = 10^{-12,3}$$
$$\qquad\qquad x \qquad x$$

$$\Rightarrow x = \sqrt{K_{S(AgBr)}} = \sqrt{10^{-12,3}} = 10^{-6,15} \; ; M = [Ag^+]$$

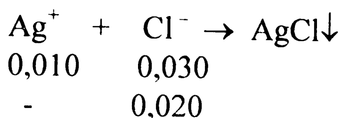

$$AgBr + 1e \rightleftharpoons Ag + Br^-$$

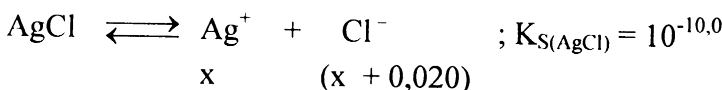
$$E_1 = E_{AgBr/Ag} = E^0_{AgBr/Ag} + 0,0592\lg\frac{1}{[Br^-]}$$

$$= E^0_{Ag^+/Ag} + 0,0592\lg K_{S(AgBr)} + 0,0592\lg\frac{1}{[Br^-]}$$

$$= E^0_{Ag^+/Ag} + 0,0592\lg[Ag^+] = 0,799 + 0,0592\lg 10^{-6,15} = 0,43492 \text{ V}$$

- Dung dịch X :


$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$
$$0,010 \qquad 0,030$$
$$- \qquad 0,020$$


$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \quad ; K_{S(AgCl)} = 10^{-10,0}$$
$$\qquad x \qquad (x + 0,020)$$

$$\Rightarrow x(x + 0,020) = 10^{-10,0} \Rightarrow x = 10^{-8,30} \text{ M} = [Ag^+]$$

$$\Rightarrow E_2 = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,0592\lg[Ag^+] = 0,799 + 0,0592\lg 10^{-8,3} = 0,30764 \text{ V}$$

Do $E_2 < E_1$ nên điện cực Ag trong B là cực (+), cực Ag trong X là cực (-).
Sơ đồ pin :

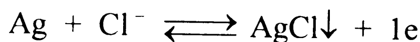

$$\ominus \; Ag \,|\, AgCl\downarrow, Cl^- \; 0,020 \text{ M} \,||\, AgBr\downarrow, AgI\downarrow \,|\, Ag \; \oplus$$

b)

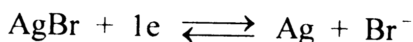
$$E_{pin} = E_1 - E_2 = 0,43492 - 0,30764 = 0,12728 \text{ V}$$

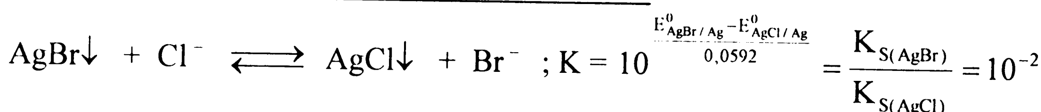
c) Phương trình phản ứng:

- Anôt (-) : Xảy ra sự oxi hoá


$$Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow + 1e$$

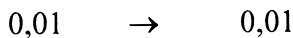
- Catôt (+) : Xảy ra sự khử


$$AgBr + 1e \rightleftharpoons Ag + Br^-$$


$$AgBr\downarrow + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow + Br^- \; ; K = 10^{\frac{E^0_{AgBr/Ag} - E^0_{AgCl/Ag}}{0,0592}} = \frac{K_{S(AgBr)}}{K_{S(AgCl)}} = 10^{-2}$$

Hoặc : $\Delta G^0_{298} = -RT\ln K = -nFE^0_{pin} \Rightarrow \lg K = \dfrac{E^0_{pin}}{0,0592} = \lg\dfrac{K_{S(AgBr)}}{K_{S(AgCl)}} \Rightarrow K = 10^{-2}$

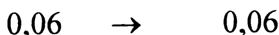
20. a) Tính pH của dung dịch: $Na_2S \rightarrow 2Na^+ + S^{2-}$



$0,01 \rightarrow 0,01$



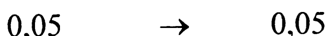
$KI \rightarrow K^+ + I^-$



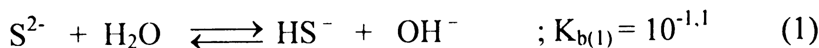
$0,06 \rightarrow 0,06$



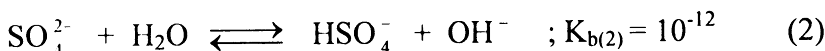
$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$



$0,05 \rightarrow 0,05$

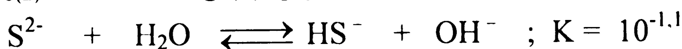


$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$; $K_{b(1)} = 10^{-1,1}$ (1)



$SO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + OH^-$; $K_{b(2)} = 10^{-12}$ (2)

$K_{b(1)} >> K_{b(2)}$ nên cân bằng (1) quyết định pH của dung dịch:



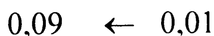
$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$; $K = 10^{-1,1}$

Cân bằng: $(0,01 - x)$ $\quad x \quad x$

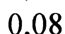
$$\frac{x^2}{0,01-x} = 10^{-1,1} \Rightarrow x^2 + 0,0794x - 10^{-3,1} = 0$$

$\Rightarrow x = 8,98.\ 10^{-3} \Rightarrow [OH^-] = 8,98.10^{-3} \Rightarrow pH = 11,95$

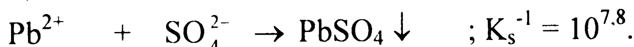
b) $Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS\downarrow$; $K_s^{-1} = 10^{26}$.



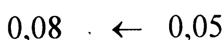
$0,09 \leftarrow 0,01$



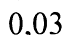
$0,08$



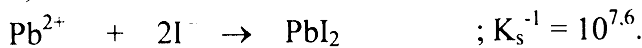
$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4\downarrow$; $K_s^{-1} = 10^{7,8}$.



$0,08 \leftarrow 0,05$



$0,03$



$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2$; $K_s^{-1} = 10^{7,6}$.



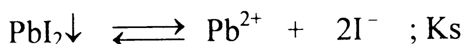
$0,03 \quad 0,06$

Thành phần hỗn hợp: Kết tủa A : PbS , $PbSO_4$, PbI_2.
Dung dịch B chứa: K^+ 0,06M; Na^+ 0,12M
Ngoài ra còn có các ion Pb^{2+} ; SO_4^{2-} ; S^{2-} do kết tủa tan ra.

Độ tan của các kết tủa: PbI_2: $S = \sqrt[3]{\dfrac{10^{-7,6}}{4}} = 10^{-2,7}$ M ;

$PbSO_4$: $S = \sqrt{10^{-7,8}} = 10^{-3,9}$ M; PbS: $S = \sqrt{10^{-26}} = 10^{-13}$ M

Bởi vì độ tan của PbI_2 là lớn nhất nên cân bằng chủ yếu trong dung dịch là cân bằng tan của PbI_2.



$PbI_2\downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^-$; Ks

Do đó $[Pb^{2+}] = 10^{-2,7} = 2.10^{-3}$M và $[I^-] = 4.10^{-3}$M.

$$[SO_4^{2-}] = \frac{10^{-7,8}}{2.10^{-3}} = 5.10^{-5,8} = 7,9.10^{-6}M \ll [Pb^{2+}]$$

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-26}}{2.10^{-3}} = 5.10^{-24} \ll [Pb^{2+}]$$

Các nồng độ SO_4^{2-}, S^{2-} đều rất bé so với nồng độ Pb^{2+}, như vậy nồng độ Pb^{2+} do PbS và $PbSO_4$ tan ra là không đáng kể nên cách giải gần đúng trên là hoàn toàn chính xác.

• Nhận biết các chất có trong kết tủa A: PbS; $PbSO_4$; PbI_2.

Cho kết tủa hoà tan trong NaOH dư : Kết tủa PbS không tan, có màu đen.

Dung dịch có PbO_2^{2-}, SO_4^{2-}, I^-, OH^-.



$$PbSO_4 + 4OH^- \rightarrow PbO_2^{2-} + SO_4^{2-} + 2H_2O$$



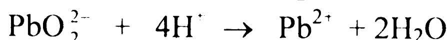
$$PbI_2 + 4OH^- \rightarrow PbO_2^{2-} + 2I^- + 2H_2O$$

Nhận ra ion SO_4^{2-} : cho $BaCl_2$ dư: có kết tủa trắng $BaSO_4$, trong dung dịch có PbO_2^{2-}, OH^-, Ba^{2+}, I^-.

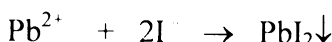
Nhận ra I^-, Pb^{2+}: axit hoá dung dịch bằng HNO_3 dư sẽ có kết tủa vàng PbI_2 xuất hiện:



$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$$

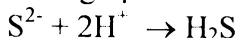


$$PbO_2^{2-} + 4H^+ \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$$



$$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2\downarrow$$

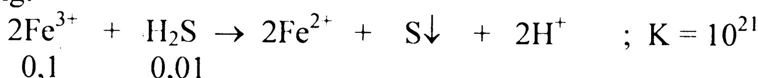
c) Axit hoá dung dịch X:



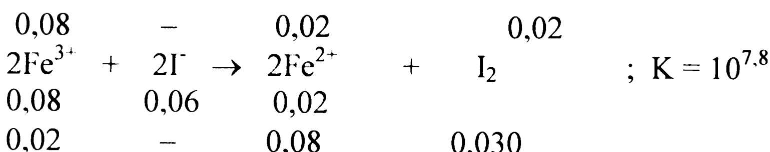
$$S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S$$

Vì $C_{H_2S} = 0,010 < S_{H_2S}$ nên H_2S chưa bão hoà, không thoát ra khỏi dung dịch.

Phản ứng:



$2Fe^{3+}$	+ H_2S →	$2Fe^{2+}$	+ $S\downarrow$	+ $2H^+$	; $K = 10^{21}$
0,1	0,01				
0,08	–	0,02		0,02	



$2Fe^{3+}$	+ $2I^-$ →	$2Fe^{2+}$	+ I_2	; $K = 10^{7,8}$
0,08	0,06	0,02		
0,02	–	0,08	0,030	

Thành phần trong dung dịch: Fe^{3+} 0,020M ; Fe^{2+} 0,080M; I_2 0,030M ; H^+: 0,02M

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 + 0,059\lg\frac{0,02}{0,08} = 0,743V \text{ (cực dương)}$$

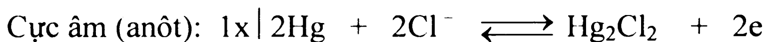
$E_{cal} = 0,244V$ (cực âm)

$\Rightarrow E_{pin} = E_{(+)} - E_{(-)} = 0,743 - 0,244 = 0,499V$

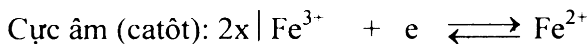
Sơ đồ pin:



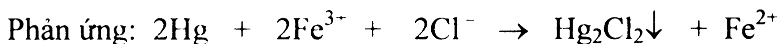
$\ominus$ Hg| Hg_2Cl_2, KCl bão hòa || Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt $\oplus$



Cực âm (anôt): $1x\,|\,2Hg + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 + 2e$

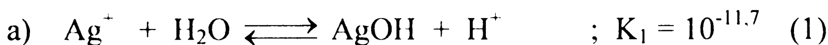


Cực âm (catôt): $2x\,|\,Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$

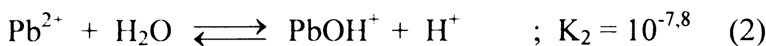


Phản ứng: $2Hg + 2Fe^{3+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + Fe^{2+}$

21.



a) $Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+$; $K_1 = 10^{-11,7}$ (1)



$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+$; $K_2 = 10^{-7,8}$ (2)

Do $K_2 >> K_1$ nên cân bằng 2 quyết định pH của dung dịch

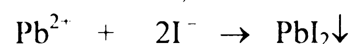
b)

α) Dung dịch B: Thêm KI: $C_{Ag^+} = 0,025M$; $C_{Pb^{2+}} = 0,050M$; $C_{I^-} = 0,125M$; $C_{H^+} = 0,10M$



$$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow$$

0,025	0,125	
-	0,10	



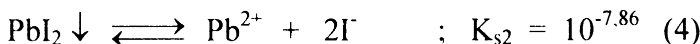
$$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2\downarrow$$

0,05	0,10	
-	-	

Trong dung dịch có đồng thời hai kết tủa AgI và PbI_2.



$$AgI\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + I^- \quad ; \quad K_{s1} = 10^{-16} \quad (3)$$



$$PbI_2\downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^- \quad ; \quad K_{s2} = 10^{-7,86} \quad (4)$$

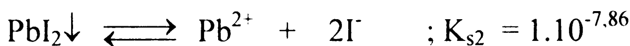
$K_{s1} << K_{s2}$, vậy trong dung dịch cân bằng (4) là chủ yếu. Sự tạo phức hiđroxo của Pb^{2+} là không đáng kể vì có H^+ dư:



$$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+ \quad ; \quad K_2 = 10^{-7,8}$$

$$\frac{[PbOH^+]}{[Pb^{2+}]} = \frac{10^{-7,8}}{10^{-1}} = 10^{-6,8} \Rightarrow [PbOH^+] << [Pb^{2+}]$$

Trong dung dịch :



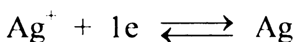
$$PbI_2\downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^- \quad ; K_{s2} = 1.10^{-7,86}$$

$$\qquad x \qquad 2x$$

$$\Rightarrow (2x)^2x = 10^{-7,86} \Rightarrow x = 1,51.10^{-3}M \Rightarrow 2x = [I^-] = 2,302.10^{-3}M$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_{s1}}{[I^-]} = \frac{10^{-16}}{3,20.10^{-3}} = 3,31.10^{-14}\ M$$

E của cực Ag trong dung dịch B:

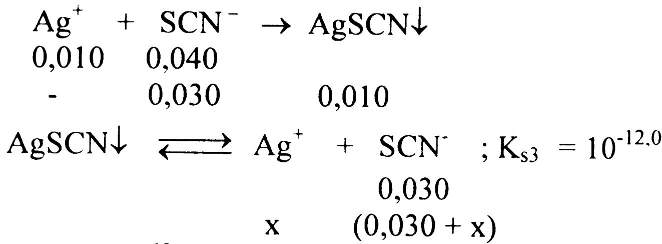


$$Ag^+ + 1e \rightleftharpoons Ag$$

$$E_1 = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,0592lg[Ag^+] = 0,799 + 0,0592lg3,31.10^{-14}$$

$E_1 = 0,001V$

Dung dịch X:



$$Ag^+ \quad + \quad SCN^- \rightarrow AgSCN\downarrow$$
$$0{,}010 \quad 0{,}040$$
$$- \quad 0{,}030 \quad 0{,}010$$

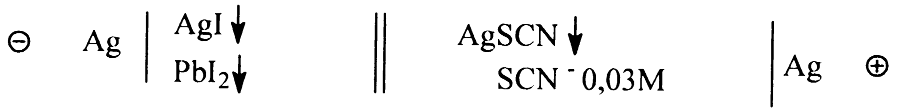
$$AgSCN\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + SCN^- \quad ; K_{s3} = 10^{-12,0}$$
$$0{,}030$$
$$x \quad (0{,}030 + x)$$

$\Rightarrow x(0{,}030 + x) = 10^{-12} \Rightarrow [Ag^+] = x = 3{,}33.10^{-11}M$

$E_2 = 0{,}799 + 0{,}0592\lg\left[Ag^+\right] = 0{,}799 + 0{,}0592\lg 3{,}33.10^{-11}$

$E_2 = 0{,}179V$

Vì $E_2 > E_1$, ta có pin gồm cực Ag trong X là cực dương (catôt), cực Ag trong B là cực âm (anôt). Sơ đồ pin:



$$\ominus \quad Ag \left| \begin{matrix} AgI\downarrow \\ PbI_2\downarrow \end{matrix} \right\| \begin{matrix} AgSCN\downarrow \\ SCN^-\ 0{,}03M \end{matrix} \left| Ag \quad \oplus \right.$$

β) Suất điện động của pin:

$$E_{pin} = E_2 - E_1 = 0{,}179 - 0{,}001 = 0{,}178V$$

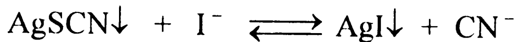
δ) Phương trình phản ứng:



Cực dương: $AgSCN\downarrow + 1e \rightleftharpoons Ag + SCN^-$



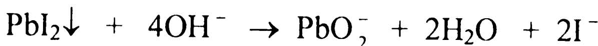
Cực âm: $Ag + I^- \rightleftharpoons AgI\downarrow + 1e$



$$AgSCN\downarrow + I^- \rightleftharpoons AgI\downarrow + CN^-$$

γ) $K = \dfrac{K_{s(AgSCN)}}{K_{s(AgI)}} = \dfrac{10^{-12}}{10^{-16}} = 10^4$

c) α) Thêm NaOH vào dung dịch B:



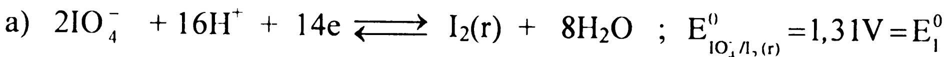
$$PbI_2\downarrow + 4OH^- \rightarrow PbO_2^- + 2H_2O + 2I^-$$

Nồng độ I^- sẽ tăng lên, do đó nồng độ Ag^+ giảm xuống, E_1 cũng giảm $\Rightarrow E_{pin}$ tăng.

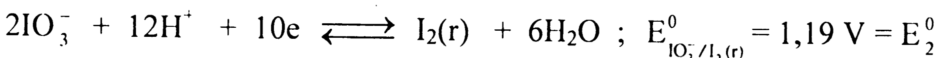
β) Thêm ít Fe^{3+} vào dung dịch X: $Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow FeSCN^{2+}$

Nồng độ ion SCN^- giảm, do đó nồng độ ion Ag^+ tăng, E_2 tăng $\Rightarrow E_{pin}$ tăng.

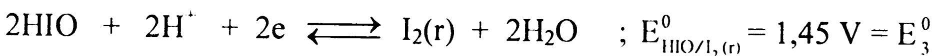
22.



a) $2IO_4^- + 16H^+ + 14e \rightleftharpoons I_2(r) + 8H_2O \quad ; E^0_{IO_4^-/I_2(r)} = 1{,}31V = E_1^0$



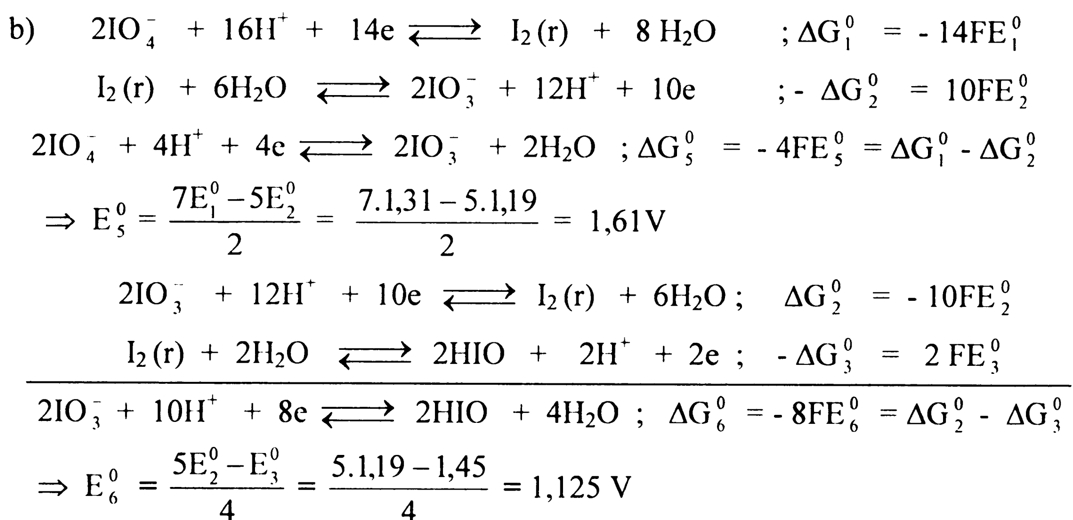
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons I_2(r) + 6H_2O \quad ; E^0_{IO_3^-/I_2(r)} = 1{,}19\ V = E_2^0$



$2HIO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons I_2(r) + 2H_2O \quad ; E^0_{HIO/I_2(r)} = 1{,}45\ V = E_3^0$



$I_2(r) + 2e \rightleftharpoons 2I^- \quad ; E^0_{I_2/2I^-} = 0{,}54\ V = E_4^0$

b)


$$2IO_4^- + 16H^+ + 14e \rightleftharpoons I_2(r) + 8H_2O \quad ;\Delta G_1^0 = -14FE_1^0$$

$$I_2(r) + 6H_2O \rightleftharpoons 2IO_3^- + 12H^+ + 10e \quad ;-\Delta G_2^0 = 10FE_2^0$$

$$2IO_4^- + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2IO_3^- + 2H_2O \quad ;\Delta G_5^0 = -4FE_5^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0$$

$$\Rightarrow E_5^0 = \frac{7E_1^0 - 5E_2^0}{2} = \frac{7.1,31 - 5.1,19}{2} = 1,61V$$

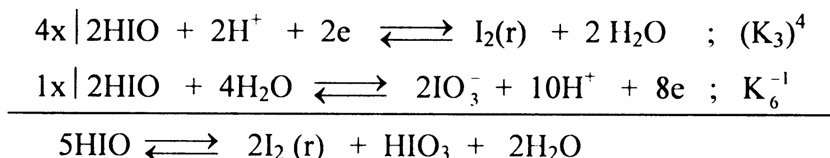
$$2IO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons I_2(r) + 6H_2O; \quad \Delta G_2^0 = -10FE_2^0$$

$$I_2(r) + 2H_2O \rightleftharpoons 2HIO + 2H^+ + 2e; \quad -\Delta G_3^0 = 2FE_3^0$$

$$2IO_3^- + 10H^+ + 8e \rightleftharpoons 2HIO + 4H_2O; \quad \Delta G_6^0 = -8FE_6^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_3^0$$

$$\Rightarrow E_6^0 = \frac{5E_2^0 - E_3^0}{4} = \frac{5.1,19 - 1,45}{4} = 1,125\ V$$

c) Vì $E_6^0 < E^o_3$ nên ở pH = 0 HIO tự phân huỷ theo phản ứng:



$$4x|\ 2HIO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons I_2(r) + 2H_2O \quad ; (K_3)^4$$

$$1x|\ 2HIO + 4H_2O \rightleftharpoons 2IO_3^- + 10H^+ + 8e \quad ; K_6^{-1}$$

$$5HIO \rightleftharpoons 2I_2(r) + HIO_3 + 2H_2O$$

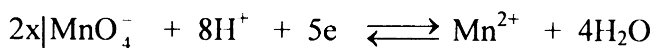
$$\Rightarrow K = (K_3)^4.K_6^{-1} = 10^{\frac{4(1,45-1,125)}{0,059}} = 10^{22}$$

Vậy dạng kém bền nhất về mặt nhiệt động học là HIO, các dạng khác:

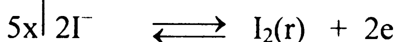
IO_4^-, IO_3^-, I_2, I^- đều bền ở pH = 0.

d) α) Thành phần của hỗn hợp sau phản ứng:

$E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51V > E_4^0 = 0,54V$ (E_4^0 nhỏ nhất) nên đầu tiên sẽ xảy ra phản ứng:



$$2x|\ MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$



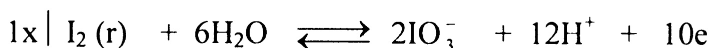
$$5x|\ 2I^- \rightleftharpoons I_2(r) + 2e$$



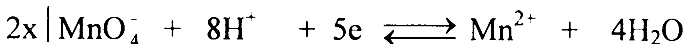
$$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5I_2(r) + 8H_2O \quad K = 10^{163}$$

	MnO_4^-	I^-	Mn^{2+}	I_2
C_0:	0,24	0,4		
ΔC:	–0,04.2	– 0,04.10	0,04.2	0,04.5
C:	0,16	0	0,08	0,2

MnO_4^- còn dư sẽ oxi hoá tiếp I_2 thành IO_3^- vì $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51V > E_2^0 = 1,19$ V



$$1x|\ I_2(r) + 6H_2O \rightleftharpoons 2IO_3^- + 12H^+ + 10e$$



$$2x|\ MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$



$$I_2(r) + 2MnO_4^- + 4H^+ \rightleftharpoons 2IO_3^- + 2Mn^{2+} + 2H_2O \quad K = 10^{54,23}$$

C_0: 0,2 0,16

ΔC: - 0,08 0,16 0,16 0,16

C : 0,12 0

Thành phần hỗn hợp sau phản ứng:

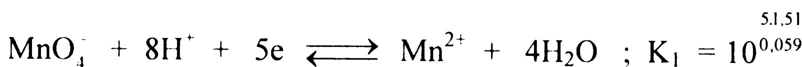
IO_3^- 0,16 M; Mn^{2+} 0,24 M; $I_2\,(H_2O)$ 5.10^{-4}M; I_2 (r) 0,12 M; pH = 0.

β) Trong hỗn hợp có cặp IO_3^- / I_2 (r) nên:

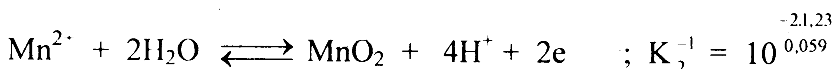
$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{10}\lg[IO_3^-]^2[H^+]^{12} = 1,19 + \frac{0,059}{10}\lg(0,16)^2 = 1,18\ V$$

E so với điện cực calomen bão hoà: 1,18 – 0,244 = 0,936 V

23. a) Tính $E^0_{MnO_4^-,H_2O/MnO_2}$ và $E^0_{MnO_4^-/MnO_4^{2-}}$.



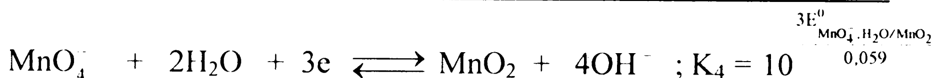
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \quad ; K_1 = 10^{\frac{5.1,51}{0,059}}$$



$$Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4H^+ + 2e \quad ; K_2^{-1} = 10^{\frac{-2.1,23}{0,059}}$$

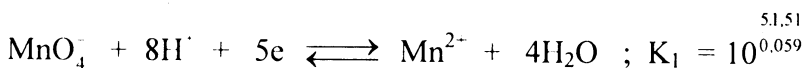


$$4x \mid H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad ; K_W = 10^{-14}$$

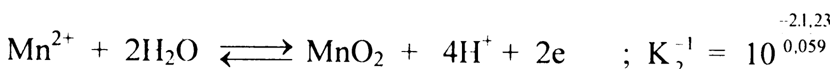


$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^- \quad ; K_4 = 10^{\frac{3E^0_{MnO_4^-,H_2O/MnO_2}}{0,059}}$$

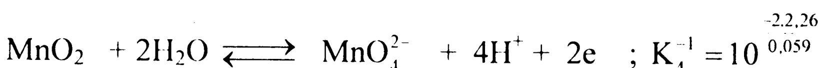
$$\Rightarrow K_4 = K_1K_2^{-1}K_w^4 \Rightarrow E^0_{MnO_4^-,H_2O/MnO_2} = \frac{5.1,51-2.1,23-14.4.0,059}{3} = 0,59V$$



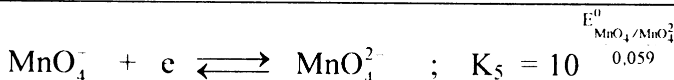
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \quad ; K_1 = 10^{\frac{5.1,51}{0,059}}$$



$$Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4H^+ + 2e \quad ; K_2^{-1} = 10^{\frac{-2.1,23}{0,059}}$$



$$MnO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \quad ; K_4^{-1} = 10^{\frac{-2.2,26}{0,059}}$$



$$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-} \quad ; K_5 = 10^{\frac{E^0_{MnO_4^-/MnO_4^{2-}}}{0,059}}$$

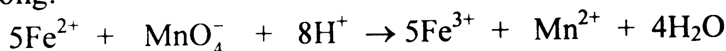
$$\Rightarrow K_5 = K_1K_2^{-1}K_4^{-1} \Rightarrow E^0_{MnO_4^-/MnO_4^{2-}} = \frac{5.1,51-2.1,23-2.2,26}{1} = 0,57V$$

b) Ta thấy: $E^0_{MnO_4^-,H^+/Mn^{2+}} > E^0_{MnO_4^-,H_2O/MnO_2} > E^0_{MnO_4^-/MnO_4^{2-}} \Rightarrow$ Khả năng oxi hóa của MnO_4^- mạnh nhất trong môi trường axit và yếu nhất trong môi trường kiềm, bởi vì:

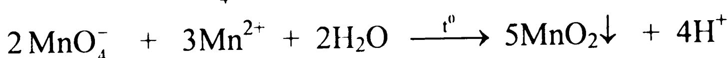
$$E_{MnO_4^-,H^+/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-,H^+/Mn^{2+}} + \frac{0,059}{5}\lg\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Do đó, khi pH tăng, $[H^+]$ giảm, tính oxi hóa của MnO_4^- giảm.

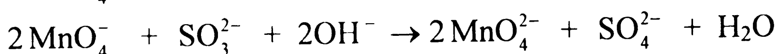
c) Các phản ứng minh họa khả năng oxi hóa của MnO_4^- phụ thuộc vào pH của môi trường:



$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$



$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \xrightarrow{t^0} 5MnO_2\downarrow + 4H^+$$



$$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

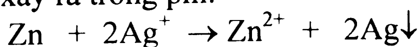
24.

a) $\ominus$ Zn | $Zn(NO_3)_2$ 0,1M || $AgNO_3$ 0,1M | Ag $\oplus$

b) Tại cực âm $\ominus$ (anôt): $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$

Tại cực dương $\oplus$ (catôt): $Ag^+ + e \rightarrow Ag$

Phản ứng xảy ra trong pin:



$$Zn + 2Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2Ag\downarrow$$

c) Áp dụng phương trình Nernst cho hai điện cực:

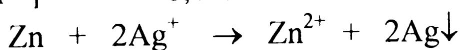
$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,059}{2}\lg C_{Zn^{2+}} = -0,76 + \frac{0,059}{2}\lg 0,1 = -0,7895V$$

$$E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{0,059}{1}\lg C_{Ag^+} = 0,80 + \frac{0,059}{1}\lg 0,1 = 0,741V$$

$$\Rightarrow E_{pin} = E_{Ag^+/Ag} - E_{Zn^{2+}/Zn} = 0,741 - (-0,7895) = 1,53V$$

d) Khi pin đã hết điện tức là: E = 0

$$\Rightarrow \lg\frac{[Ag^+]^2}{[Zn^{2+}]} = \frac{2(E^0_{Zn^{2+}/Zn} - E^0_{Ag^+/Ag})}{0,059} = -52,88 \Rightarrow \frac{[Ag^+]^2}{[Zn^{2+}]} = 10^{-52,88}$$



$$Zn + 2Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2Ag\downarrow$$

C:	0,1	0,1
[ ]:	(0,1 - 2x)	(0,1 + x)

$$\Rightarrow \frac{[Ag^+]^2}{[Zn^{2+}]} = \frac{(0,1-2x)^2}{0,1+x} = 10^{-52,88} \Rightarrow 0,1 - 2x \approx 0 \Rightarrow x = 0,05M$$

Vậy:

$$[Zn^{2+}] = 0,1 + 0,05 = 0,15M$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{10^{-52,88}}{0,15}} = 9,37.10^{-27} M$$

25. $Cu + Br_2 \rightleftarrows Cu^{2+} + 2Br^-$

$$\Rightarrow E^0_{phản\ ứng} = E^0_{Br_2/2Br^-} - E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 1,09 - 0,34 = 0,75V$$

$$\Rightarrow \lg K = \frac{nE^0}{0,059} = \frac{2.0,75}{0,059} = 25 \Rightarrow K = 10^{25}$$

CHUYÊN ĐỀ 9. | **NHÓM HALOGEN**

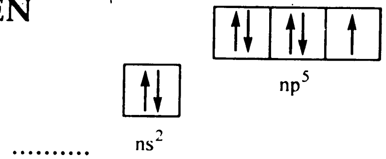
A. LÍ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. NHÓM HALOGEN TRONG BẢNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ

Nhóm VIIA trong bảng tuần hoàn gồm 5 nguyên tố : Flo (ô số 9, chu kì 2), clo (ô số 17, chu kì 3), brom(ô số 35, chu kì 4), iot (ô số 53, chu kì 5) và atatin (ô số 85, chu kì 6).

Atatin không gặp trong tự nhiên. Nó được điều chế nhân tạo bằng các phản ứng hạt nhân. Atatin được nghiên cứu trong nhóm các nguyên tố phóng xạ. Như vậy, nhóm halogen được nghiên cứu ở đây bao gồm flo, clo, brom và iot

II. CẤU HÌNH ELECTRON VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ CỦA CÁC NGUYÊN TỐ TRONG NHÓM HALOGEN

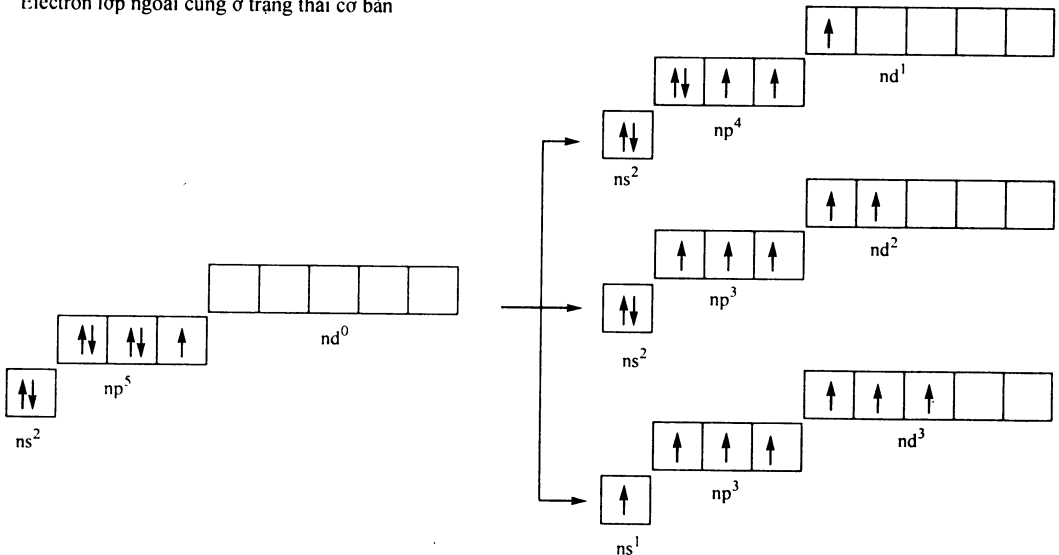


Cấu hình electron lớp ngoài cùng của các nguyên tử các halogen là ns^2np^5 (n là số thứ tự của lớp ngoài cùng).

Từ flo đến iot, số lớp electron tăng dần và electron lớp ngoài cùng càng xa hạt nhân hơn.

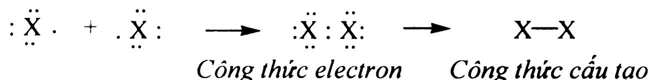
Ở trạng thái cơ bản, các nguyên tử halogen đều có một electron độc thân.

Lớp electron ngoài cùng của nguyên tử flo là lớp thứ hai nên không có phân lớp d. Nguyên tử clo, brom và iot có phân lớp d còn trống, khi được kích thích 1, 2 hoặc 3 electron có thể chuyển đến những obitan còn trống :



Như vậy, ở trạng thái kích thích, nguyên tử clo, brom hoặc iot có thể có 3, 5 hoặc 7 electron độc thân. Điều này giải thích khả năng tồn tại các trạng thái oxi hoá của clo, brom, iot.

Đơn chất halogen không phải là những nguyên tử riêng rẽ mà là những phân tử: Hai nguyên tử halogen X kết hợp với nhau bằng liên kết cộng hoá trị tạo thành phân tử X_2.



Công thức electron Công thức cấu tạo

Năng lượng liên kết X-X của phân tử X_2 không lớn (từ 151 đến 243 kJ/mol) nên các phân tử halogen tương đối dễ tách thành hai nguyên tử.

III. KHÁI QUÁT VỀ TÍNH CHẤT CỦA CÁC HALOGEN

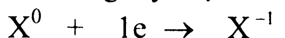
1. Tính chất vật lí

Ở điều kiện thường: Flo là chất khí, màu lục nhạt ; clo là chất khí, màu vàng lục ; brom là chất lỏng, màu nâu đỏ ; iot là chất rắn, màu đen tím.

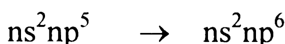
Flo không tan trong nước vì nó phân huỷ nước rất mạnh. Các halogen khác tan tương đối ít trong nước và tan nhiều trong một số dung môi hữu cơ.

2. Tính chất hoá học

Nhóm halogen với 7 electron ở lớp ngoài cùng và độ âm điện lớn, nguyên tử halogen X dễ dàng lấy một electron tạo ra X^- có cấu hình khí trơ bền vững.



$X^0 + 1e \rightarrow X^{-1}$

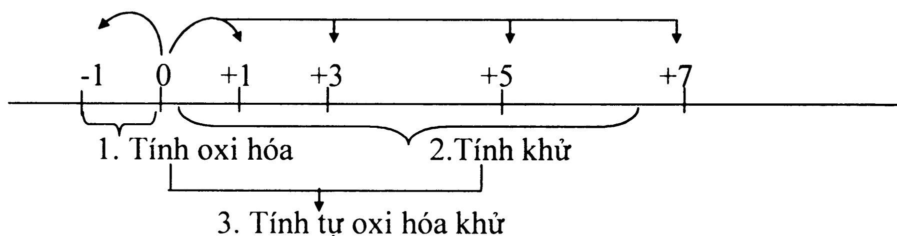


$ns^2np^5 \rightarrow ns^2np^6$

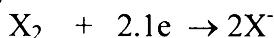
Halogen là những phi kim điển hình, chúng là những chất oxi hoá xi hoá mạnh. Khả năng oxi hoá giảm dần từ flo đến iot.

Trong các hợp chất, flo luôn có số oxi hoá - 1, các halogen khác ngoài số oxi hoá -1 còn có các số oxi hoá +1, +3, +5, +7.

Ở dạng đơn chất, các halogen tồn tại dưới dạng phân tử X_2. Có bậc oxi hóa trung gian là 0. Nên nó vừa thể hiện tính oxi hóa vừa thể hiện tính khử.

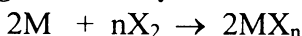


2.1. Tính oxi hóa mạnh



$X_2 + 2.1e \rightarrow 2X^-$

a) Tác dụng với kim loại → muối halogenua



$2M + nX_2 \rightarrow 2MX_n$

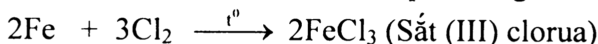
(n: là hóa trị cao nhất của kim loại M)

- F_2: Oxi hóa được tất cả các kim loại.



$Ca + F_2 \rightarrow CaF_2$ (Caxiflorua)

- Cl_2: Oxi hóa được hầu hết các kim loại, phản ứng cần đun nóng.

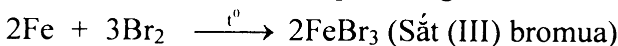


$2Fe + 3Cl_2 \xrightarrow{t^0} 2FeCl_3$ (Sắt (III) clorua)



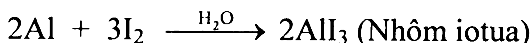
$Cu + Cl_2 \xrightarrow{t^0} CuCl_2$ (Đồng (II) clorua)

- Br_2: Oxi hóa được nhiều kim loại, phản ứng cần đun nóng.



$2Fe + 3Br_2 \xrightarrow{t^0} 2FeBr_3$ (Sắt (III) bromua)

- I_2: Oxi hóa được nhiều kim loại, phản ứng chỉ xảy ra khi đun nóng hoặc khi có mặt của chất xúc tác.



$2Al + 3I_2 \xrightarrow{H_2O} 2AlI_3$ (Nhôm iotua)

b) Tác dụng với phi kim

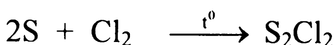
Các halogen tác dụng được với hầu hết các phi kim trừ N_2, O_2, C (kim cương).



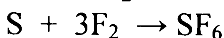
$2P + 3Cl_2 \xrightarrow{t^0} 2PCl_3$ (Photpho triclorua)



$2P + 5Cl_2 \xrightarrow{t^0} 2PCl_5$ (Photpho pentaclorua)

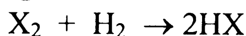


$2S + Cl_2 \xrightarrow{t^0} S_2Cl_2$



$S + 3F_2 \rightarrow SF_6$

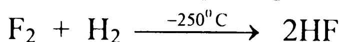
c) Tác dụng với hiđro → khí hiđrohalogenua.



$X_2 + H_2 \rightarrow 2HX$

Khả năng phản ứng giảm dần từ $F_2 \rightarrow I_2$

- F_2: Phản ứng ngay trong bóng tối, ở $t^0 = -252^0C$, gây nổ mạnh.



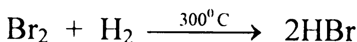
$F_2 + H_2 \xrightarrow{-250^0C} 2HF$

- Cl_2: Phản ứng cần chiếu sáng, nổ mạnh.



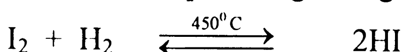
$Cl_2 + H_2 \xrightarrow{as} 2HCl$

- Br_2: Cần nhiệt độ cao.



$Br_2 + H_2 \xrightarrow{300^0C} 2HBr$

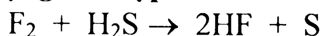
- I_2: Cần nhiệt độ cao, phản ứng không hoàn.



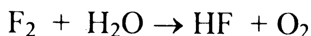
$I_2 + H_2 \xrightleftharpoons{450^0C} 2HI$

Chú ý: Khí HX tan trong nước tạo ra dung dịch axit HX, đều là các dung dịch axit mạnh (trừ HF).

d) Tác dụng với hợp chất có tính khử



$F_2 + H_2S \rightarrow 2HF + S$



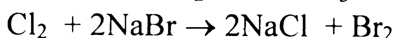
$F_2 + H_2O \rightarrow HF + O_2$



$Cl_2 + H_2S \rightarrow 2HCl + S$



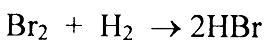
$3FeCl_2 + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$



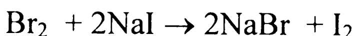
$Cl_2 + 2NaBr \rightarrow 2NaCl + Br_2$



$Cl_2 + 2NaI \rightarrow 2NaCl + I_2$



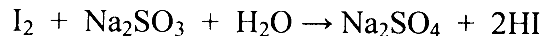
$Br_2 + H_2 \rightarrow 2HBr$



$Br_2 + 2NaI \rightarrow 2NaBr + I_2$

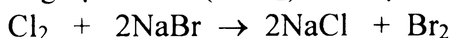


$I_2 + H_2S \rightarrow 2HI + S$



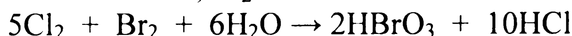
$I_2 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 2HI$

Chú ý: - Halogen có tính ôxi hóa mạnh hơn đẩy được halogen có tính oxi hóa yếu hơn ra khỏi dung dịch muối (trừ F_2). Thí dụ :



$$Cl_2 + 2NaBr \rightarrow 2NaCl + Br_2$$

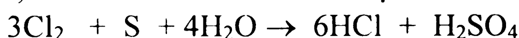
Nếu NaBr hết, Cl_2 còn



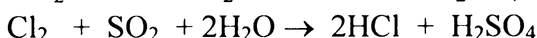
$$5Cl_2 + Br_2 + 6H_2O \rightarrow 2HBrO_3 + 10HCl$$

Mà xảy ra phản ứng : $F_2 + H_2O \rightarrow 2HF + O_2\uparrow$

- Nước clo, brom có tính oxi hóa rất mạnh



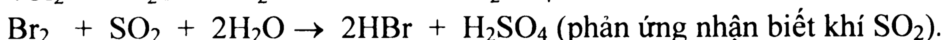
$$3Cl_2 + S + 4H_2O \rightarrow 6HCl + H_2SO_4$$



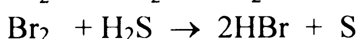
$$Cl_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HCl + H_2SO_4$$



$$4Cl_2 + H_2S + 4H_2O \rightarrow 8HCl + H_2SO_4$$



$Br_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HBr + H_2SO_4$ (phản ứng nhận biết khí SO_2).

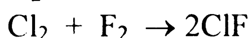


$$Br_2 + H_2S \rightarrow 2HBr + S$$

2.2. Tính khử

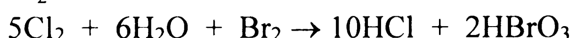
Theo dãy: F_2 - Cl_2 - Br_2 - I_2 tính khử tăng dần.

- Cl_2 : Khử được F_2.



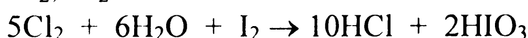
$$Cl_2 + F_2 \rightarrow 2ClF$$

- Br_2: Khử được Cl_2.

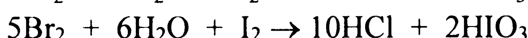


$$5Cl_2 + 6H_2O + Br_2 \rightarrow 10HCl + 2HBrO_3$$

- I_2: Khử được Cl_2, Br_2.



$$5Cl_2 + 6H_2O + I_2 \rightarrow 10HCl + 2HIO_3$$

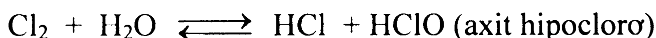


$$5Br_2 + 6H_2O + I_2 \rightarrow 10HCl + 2HIO_3$$

2.3. Tính tự oxi hóa - khử.

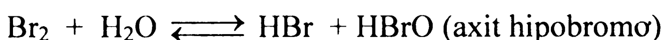
a) Với H_2O.

- Cl_2: Phản ứng không hoàn toàn ở nhiệt độ thường



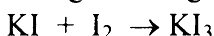
$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$ (axit hipoclorơ)

- Br_2: Phản ứng ở nhiệt độ thường, chậm hơn clo.

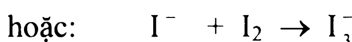


$Br_2 + H_2O \rightleftharpoons HBr + HBrO$ (axit hipobromơ)

- I_2: Hầu như không tan trong nước nhưng tan trong dung dịch iotua kim loại kiềm:

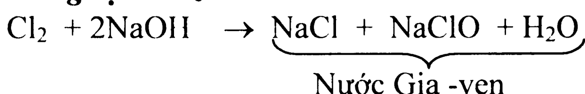


$$KI + I_2 \rightarrow KI_3$$



hoặc: $I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$

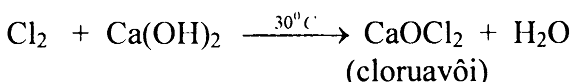
b) Với dung dịch bazơ



$$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow \underbrace{NaCl + NaClO + H_2O}_{\text{Nước Gia -ven}}$$



$$3Cl_2 + 6NaOH \xrightarrow{70^0C} 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$$



$$Cl_2 + Ca(OH)_2 \xrightarrow{30^0C} \underset{\text{(cloruavôi)}}{CaOCl_2} + H_2O$$



$$3Br_2 + 6NaOH \rightarrow 5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2O$$



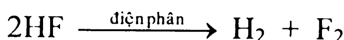
$$3I_2 + 6NaOH \rightarrow 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$$

Chú ý: Nước Gia - ven, clorua vôi đều là chất oxi hóa mạnh, tác nhân oxi hóa là Cl^{+1}. Chúng có tính tẩy màu và sát trùng.

IV. ĐIỀU CHẾ

1. Điều chế F_2

Vì F_2 có tính oxi hóa mạnh nhất, nên muốn chuyển F^- thành F_2 phải điện phân hỗn hợp KF + HF (không có mặt H_2O).



$$2HF \xrightarrow{\text{điện phân}} H_2 + F_2$$

2. Điều chế Cl_2

a) Trong phòng thí nghiệm: Cho axit HCl đặc (hay hỗn hợp NaCl + H_2SO_4 đặc), tác dụng với các chất oxi hóa mạnh như MnO_2, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, PbO_2, $KClO_3$, $CaOCl_2$, NaClO, ...



$$MnO_2 + 4HCl \xrightarrow{t^0} MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$



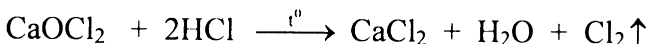
$$MnO_2 + 4NaCl + 4H_2SO_4 \xrightarrow{t^0} MnCl_2 + 4NaHSO_4 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$



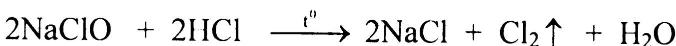
$$2KMnO_4 + 16HCl \xrightarrow{t^0} 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 2KCl + 8H_2O$$



$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \xrightarrow{t^0} 2KCl + 2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 7H_2O$$

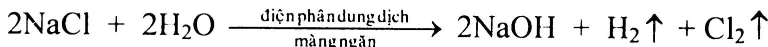


$$CaOCl_2 + 2HCl \xrightarrow{t^0} CaCl_2 + H_2O + Cl_2\uparrow$$



$$2NaClO + 2HCl \xrightarrow{t^0} 2NaCl + Cl_2\uparrow + H_2O$$

b) Trong công nghiệp: Điện phân dung dịch NaCl, có màng ngăn.



$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow[\text{màng ngăn}]{\text{điện phân dung dịch}} 2NaOH + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$$

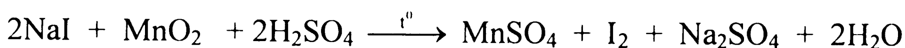
Nếu không có màng ngăn thì khí clo thoát ra sẽ phản ứng với NaOH tạo ra nước Gia -ven.



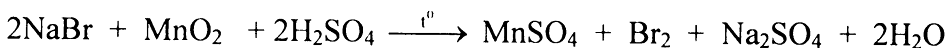
$$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$$

3. Điều chế Br_2, I_2

a) Trong phòng thí nghiệm: Dùng chất oxi hóa mạnh như MnO_2 oxi hóa ion I^-, Br^- trong môi trường axit H_2SO_4.

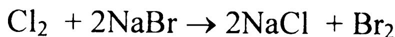


$$2NaI + MnO_2 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{t^0} MnSO_4 + I_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

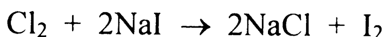


$$2NaBr + MnO_2 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{t^0} MnSO_4 + Br_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Hoặc: Có thể điều chế Br_2, I_2 bằng cách dùng Cl_2 (vừa đủ) oxi hóa ion I^-, Br^-.



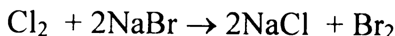
$$Cl_2 + 2NaBr \rightarrow 2NaCl + Br_2$$



$$Cl_2 + 2NaI \rightarrow 2NaCl + I_2$$

b) Trong công nghiệp:

- Nguồn chính để sản xuất Br_2 trong công nghiệp nước biển và nước hồ muối, được axit hóa bằng H_2SO_4, sau đó cho khí Cl_2 (vừa đủ) sục qua.

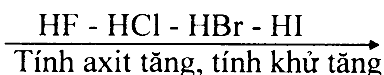


$$Cl_2 + 2NaBr \rightarrow 2NaCl + Br_2$$

- Nguồn chính để sản xuất I_2 trong công nghiệp là rong biển và nước của lỗ khoan dầu mỏ.

V. HỢP CHẤT HIĐROHALOGENUA VÀ AXIT HALOGENIC

Theo dãy:



$$\xrightarrow[\text{Tính axit tăng, tính khử tăng}]{HF - HCl - HBr - HI}$$

1. Tính axit

Ở điều kiện thường các HX đều là chất khí, dễ tan trong nước cho ra dung dịch axit HX.

Vì độ bền của liên kết H - X giảm dần từ H - F đến H - I, độ mạnh của axit HX tăng dần từ HF (axit yếu) đến HI. Các axit HCl, HBr, HI đều là các axit mạnh, trong nước phân li hoàn toàn.



$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$



$$HBr \rightarrow H^+ + Br^-$$

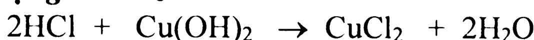


$$HI \rightarrow H^+ + I^-$$

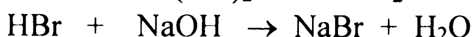
$\Rightarrow$ Các axit HCl, HBr, HI thể hiện đầy đủ tính chất của một axit mạnh.

- Làm quỳ tím hóa đỏ

- Tác dụng với bazơ → muối + nước

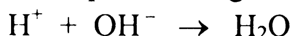


$$2HCl + Cu(OH)_2 \rightarrow CuCl_2 + 2H_2O$$

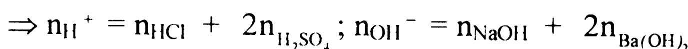


$$HBr + NaOH \rightarrow NaBr + H_2O$$

Chú ý: Nếu có hỗn hợp nhiều axit (chẳng hạn $HCl + H_2SO_4$) tác dụng với hỗn hợp nhiều bazơ (chẳng hạn $NaOH + Ba(OH)_2$) thì để đơn giản ta nên thay hỗn hợp axit bằng H^+ và hỗn hợp bazơ bằng OH^-.



$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

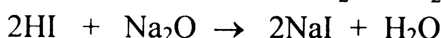


$$\Rightarrow n_{H^+} = n_{HCl} + 2n_{H_2SO_4}\ ;\ n_{OH^-} = n_{NaOH} + 2n_{Ba(OH)_2}$$

- Tác dụng với oxit bazơ → muối + nước



$$2HCl + CuO \rightarrow CuCl_2 + H_2O$$



$$2HI + Na_2O \rightarrow 2NaI + H_2O$$

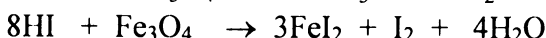
Chú ý: Với oxit bazơ Fe_3O_4 khi tác dụng với axit HX (X:Cl, Br) tạo ra hai muối.



$$8HCl + Fe_3O_4 \rightarrow 2FeCl_3 + FeCl_2 + 4H_2O$$

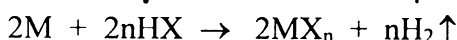


$$8HBr + Fe_3O_4 \rightarrow 2FeBr_3 + FeBr_2 + 4H_2O$$



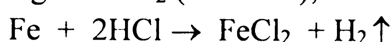
$$8HI + Fe_3O_4 \rightarrow 3FeI_2 + I_2 + 4H_2O$$

- Tác dụng với kim loại → Muối có hóa trị thấp + H_2

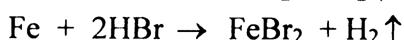


$$2M + 2nHX \rightarrow 2MX_n + nH_2\uparrow$$

M đứng trước H_2 (K → Pb); n: hóa trị thấp của M.



$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$

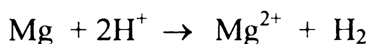
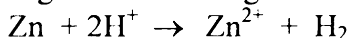
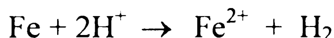
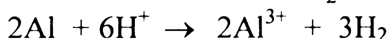


$$Fe + 2HBr \rightarrow FeBr_2 + H_2\uparrow$$

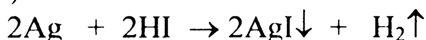
Chú ý: • Nếu có hỗn hợp nhiều axit (chẳng hạn $HCl + H_2SO_4$) tác dụng với hỗn hợp nhiều kim loại (chẳng hạn Na, Mg, Zn, Fe, Al) thì để đơn giản ta nên thay hỗn hợp axit bằng H^+.



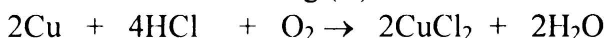
$$Na + H^+ \rightarrow Na^+ + 1/2H_2$$


$$Mg + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2$$

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$$

$$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$$

$$2Al + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2$$

- Ag có thể tác dụng được với dung dịch HI giải phóng H_2, do kết tủa AgI khá bền ($K_S = 10^{-16}$).


$$2Ag + 2HI \rightarrow 2AgI\downarrow + H_2\uparrow$$

- Cu không tác dụng với dung dịch HCl. Tuy vậy với sự có mặt của oxi không khí, Cu bị oxi hóa thành muối đồng (II):


$$2Cu + 4HCl + O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + 2H_2O$$

- Tác dụng với dung dịch muối

Có hai kiểu phản ứng

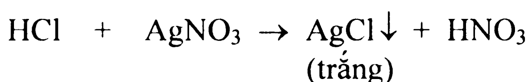
- *Do quan hệ đẩy:* axit mạnh đẩy axit yếu hơn ra khỏi muối

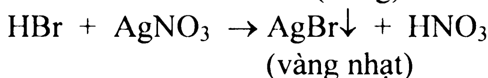

$$BaCO_3 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

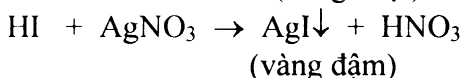
$Na_2S + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2S\uparrow$ (mùi trứng thối)

- *Phản ứng trao đổi.*

Muối tham gia phải tan, sản phẩm tạo thành phải có chất kết tủa không tan trong axit sinh ra.

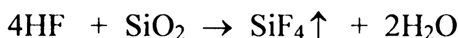

$$HCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$$
(trắng)


$$HBr + AgNO_3 \rightarrow AgBr\downarrow + HNO_3$$
(vàng nhạt)


$$HI + AgNO_3 \rightarrow AgI\downarrow + HNO_3$$
(vàng đậm)

Riêng HF không phản ứng với dung dịch $AgNO_3$ do muối AgF tan trong nước.

Chú ý: HF có tính chất đặc biệt là ăn mòn thủy tinh (SiO_2).


$$4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

Phản ứng trên được dùng để khắc thủy tinh.

2. Tính khử

Trong phân tử HX, số oxi hóa của X là -1, thấp nhất ⇒ thể hiện tính khử.

Theo dãy: HF - HCl - HBr - HI ⇒ tính khử của các HX tăng dần do độ bền liên kết H - X giảm dần (vì d_{H-X} tăng) ⇒ độ bền phân tử giảm dần.

- HF: Không thể hiện tính khử ở điều kiện thường, chỉ có thể oxi hóa bằng dòng điện. Vì phân tử HF rất bền.
- HCl: Khi đặc, thể hiện tính khử yếu, chỉ tác dụng với các chất oxi hóa mạnh như: MnO_2, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, PbO_2, $KClO_3$, $CaOCl_2$, NaClO ... vì phân tử HCl tương đối bền.


$$MnO_2 + 4HCl \xrightarrow{t^o} MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

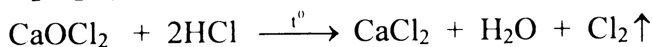
$$MnO_2 + 4NaCl + 4H_2SO_4 \xrightarrow{t^o} MnCl_2 + 4NaHSO_4 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$



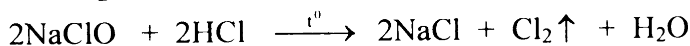
$$2KMnO_4 + 16HCl \xrightarrow{t^0} 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 2KCl + 8H_2O$$



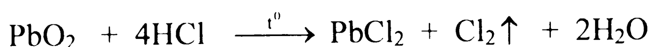
$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \xrightarrow{t^0} 2KCl + 2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 7H_2O$$



$$CaOCl_2 + 2HCl \xrightarrow{t^0} CaCl_2 + H_2O + Cl_2\uparrow$$

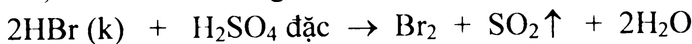


$$2NaClO + 2HCl \xrightarrow{t^0} 2NaCl + Cl_2\uparrow + H_2O$$

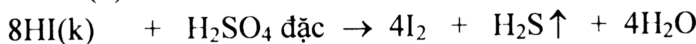


$$PbO_2 + 4HCl \xrightarrow{t^0} PbCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

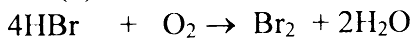
- HBr, HI: Đều là những chất khử mạnh, vì phân tử tương đối kém bền.



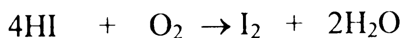
$$2HBr\ (k) + H_2SO_4\ \text{đặc} \rightarrow Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$



$$8HI(k) + H_2SO_4\ \text{đặc} \rightarrow 4I_2 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$



$$4HBr + O_2 \rightarrow Br_2 + 2H_2O$$



$$4HI + O_2 \rightarrow I_2 + 2H_2O$$



$$MnO_2 + 4HBr \rightarrow MnBr_2 + Br_2 + 2H_2O$$

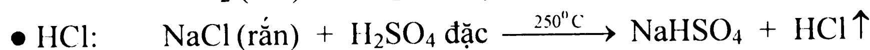


$$MnO_2 + 4HI \rightarrow MnI_2 + I_2 + 2H_2O$$

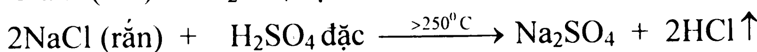
3. Điều chế HX



- HF: $CaF_2\ (\text{rắn}) + H_2SO_4\ \text{đặc} \rightarrow CaSO_4 + 2HF\uparrow$

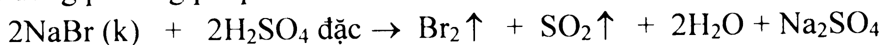


- HCl: $NaCl\ (\text{rắn}) + H_2SO_4\ \text{đặc} \xrightarrow{250^0C} NaHSO_4 + HCl\uparrow$

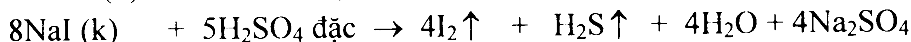


$$2NaCl\ (\text{rắn}) + H_2SO_4\ \text{đặc} \xrightarrow{>250^0C} Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$$

- HBr, HI: Vì hai axi này có tính khử mạnh, phản ứng với H_2SO_4 đặc nên không thể dùng phương pháp sunfat để điều chế như điều chế HF và HCl.

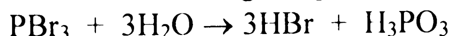


$$2NaBr\ (k) + 2H_2SO_4\ \text{đặc} \rightarrow Br_2\uparrow + SO_2\uparrow + 2H_2O + Na_2SO_4$$



$$8NaI\ (k) + 5H_2SO_4\ \text{đặc} \rightarrow 4I_2\uparrow + H_2S\uparrow + 4H_2O + 4Na_2SO_4$$

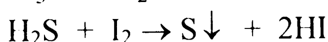
Có thể điều chế HBr, HI bằng các phản ứng :



$$PBr_3 + 3H_2O \rightarrow 3HBr + H_3PO_3$$



$$PI_3 + 3H_2O \rightarrow 3HI + H_3PO_3$$

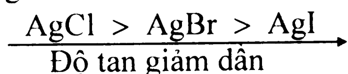


$$H_2S + I_2 \rightarrow S\downarrow + 2HI$$

4. Muối halogenua

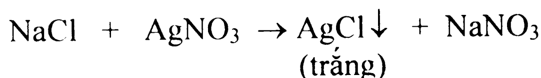
- Các halogenua kim loại đều tan nhiều trong nước trừ halogenua của Ag^+, Pb^+, Hg(I).

Độ tan này giảm dần từ clorua đến iođua.

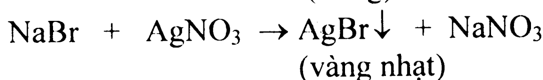


$$\underrightarrow{AgCl > AgBr > AgI}$$
Độ tan giảm dần

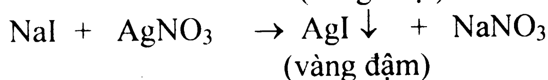
- Nhận biết ion Cl^-, Br^-, I^-: Dùng dung dịch muối Ag^+ (thường là $AgNO_3$) làm thuốc thử.



$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$
(trắng)



$$NaBr + AgNO_3 \rightarrow AgBr\downarrow + NaNO_3$$
(vàng nhạt)



$$NaI + AgNO_3 \rightarrow AgI\downarrow + NaNO_3$$
(vàng đậm)

5. Các hợp chất chứa oxi của halogen

Oxit	Axit tương ứng	Muối
$\overset{+1}{Cl}_2O$ (Điclo oxit)	$H\overset{+1}{Cl}O$ (Axit hipoclorơ)	$Na\overset{+1}{Cl}O$ (Natri hipoclorit)
$\overset{+3}{Cl}_2O_3$ (Điclo trioxit)	$H\overset{+3}{Cl}O_2$ (Axit clorơ)	$Na\overset{+3}{Cl}O_2$ (Natri clorit)
$\overset{+5}{Cl}_2O_5$ (Điclo pentaoxit)	$H\overset{+5}{Cl}O_3$ (Axit cloric)	$K\overset{+5}{Cl}O_3$ (Kali clorat)
$\overset{+7}{Cl}_2O_7$ (Điclo heptaoxit)	$H\overset{+7}{Cl}O_4$ (Axit pecloric)	$K\overset{+7}{Cl}O_4$ (Kali peclorat)

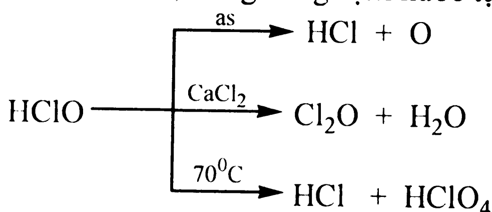
a) Axit hipoclorơ (HClO) và hipoclorit (ClO^-)

- HClO là axit yếu ($K_a = 5.10^{-8}$), yếu hơn H_2CO_3

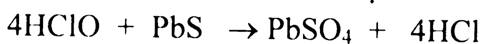


$$KClO + CO_2 + H_2O \rightarrow KHCO_3 + HClO$$

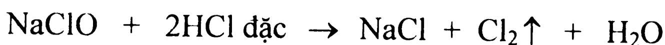
- Độ bền phân tử rất kém, trong dung dịch nước tự phân hủy theo 3 hướng:



- HClO và ClO^- đều có tính oxi hóa rất mạnh



$$4HClO + PbS \rightarrow PbSO_4 + 4HCl$$



$$NaClO + 2HCl \text{ đặc} \rightarrow NaCl + Cl_2\uparrow + H_2O$$

b) Axit clorơ ($HClO_2$) và clorit (ClO_2^-)

- $HClO_2$ kém bền, chỉ tồn tại trong dung dịch nước.
- Tính axit và tính oxi hóa của $HClO_2$ nằm giữa HClO và $HClO_3$.
- Muối clorit ($NaClO_2$, $KClO_2$, ...) có nguyên tử clo số oxi hóa +3 nên kém bền, tẩy trắng được vải sợi.

c) Axit cloric ($HClO_3$) và clorat (ClO_3^-)

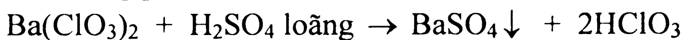
- $HClO_3$ là axi khá mạnh (như HNO_3), tan nhiều trong nước.
- Phân tử $HClO_3$ kém bền, tồn tại trong dung dịch nước đến 40%, tự phân hủy khi đun nóng:



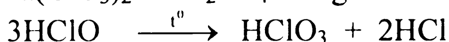
$$4HClO_3 \xrightarrow{t^0} 4ClO_2 + O_2\uparrow + 2H_2O$$

- $HClO_3$ là chất oxi hóa mạnh (clo có số oxi hóa +5)

- Điều chế $HClO_3$ bằng phản ứng trao đổi hoặc nhiệt phân:

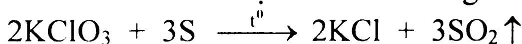


$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 \text{ loãng} \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HClO_3$$



$$3HClO \xrightarrow{t^0} HClO_3 + 2HCl$$

- Muối clorat có tính oxi hóa mạnh khi đun nóng:

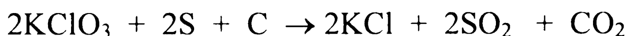


$$2KClO_3 + 3S \xrightarrow{t^0} 2KCl + 3SO_2\uparrow$$



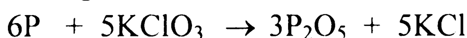
$$KClO_3 + 6HCl \text{ đặc} \rightarrow KCl + 3Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

- Hỗn hợp $KClO_3 + S + C$ là thuốc nổ đen:



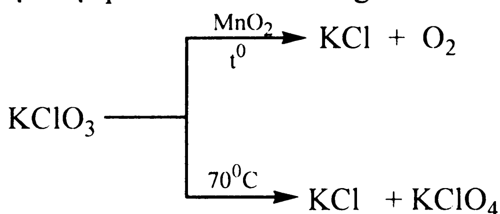
$$2KClO_3 + 2S + C \rightarrow 2KCl + 2SO_2 + CO_2$$

- $KClO_3$ được dùng làm thuốc diêm:



$$6P + 5KClO_3 \rightarrow 3P_2O_5 + 5KCl$$

- $KClO_3$ bị nhiệt phân theo hai hướng:



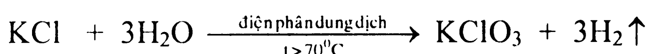
$$KClO_3 \xrightarrow[t^0]{MnO_2} KCl + O_2$$

$$KClO_3 \xrightarrow{70^0C} KCl + KClO_4$$

- Điều chế $KClO_3$:



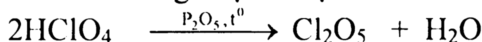
$$3Cl_2 + 6KOH \xrightarrow{t^0} 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$



$$KCl + 3H_2O \xrightarrow[t > 70^0C]{\text{điện phân dung dịch}} KClO_3 + 3H_2\uparrow$$

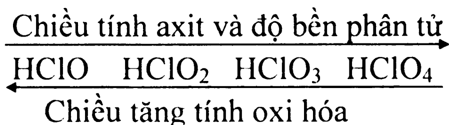
d) Axit pecloric ($HClO_4$) và peclorat (ClO_4^-)

- $HClO_4$ là axit mạnh hàng đầu, tan nhiều trong nước.
- Bị nhiệt phân khi đun nóng nhẹ có mặt của chất hút nước như P_2O_5:

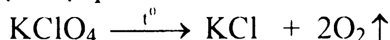


$$2HClO_4 \xrightarrow{P_2O_5,\, t^0} Cl_2O_5 + H_2O$$

- Axit $HClO_4$ trên 70% có tính oxi hóa mạnh, làm chất hữu cơ bốc cháy. So với các axit HClO, $HClO_2$ và $HClO_3$ thì $HClO_4$ có tính oxi hóa yếu hơn vì độ bền phân tử lớn hơn:

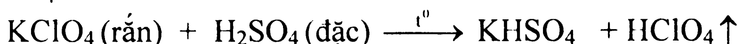


- Tính oxi hóa ClO_4^- thể hiện khi nóng trong môi trường axit mạnh.
- Muối peclorat bị nhiệt phân khó hơn muối clorat.

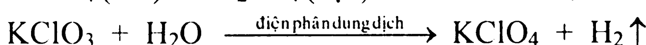


$$KClO_4 \xrightarrow{t^0} KCl + 2O_2\uparrow$$

- Điều chế $HClO_4$:



$$KClO_4 \text{ (rắn)} + H_2SO_4 \text{ (đặc)} \xrightarrow{t^0} KHSO_4 + HClO_4\uparrow$$



$$KClO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{điện phân dung dịch}} KClO_4 + H_2\uparrow$$

B. PHƯƠNG PHÁP GIẢI NHANH CÁC DẠNG BÀI TẬP

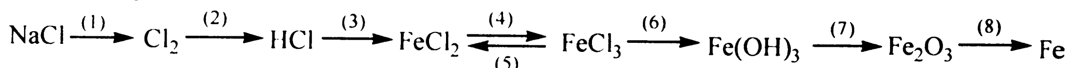
DẠNG 1: HOÀN THÀNH CÁC PHƯƠNG TRÌNH HÓA HỌC THEO SƠ ĐỒ CHUYỂN HÓA VÀ ĐIỀU CHẾ

Phương pháp: Yêu cầu học sinh nắm vững tính chất hóa học, phương pháp điều chế các halogen và hợp chất của các halogen.

Ví dụ 1: Cho các chất: NaCl, Cl_2, Fe, HCl, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $Fe(OH)_3$, Fe_2O_3. Thiết lập sơ đồ biểu diễn mối liên hệ giữa các chất trên. Viết phương trình hóa học theo sơ đồ chuyển hóa đó.

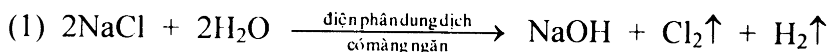
Giải

Sơ đồ chuyển hóa:



$$NaCl \xrightarrow{(1)} Cl_2 \xrightarrow{(2)} HCl \xrightarrow{(3)} FeCl_2 \underset{(5)}{\overset{(4)}{\rightleftharpoons}} FeCl_3 \xrightarrow{(6)} Fe(OH)_3 \xrightarrow{(7)} Fe_2O_3 \xrightarrow{(8)} Fe$$

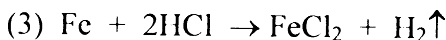
Các phương trình hóa học:



(1) $2NaCl + 2H_2O \xrightarrow[\text{có màng ngăn}]{\text{điện phân dung dịch}} NaOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow$



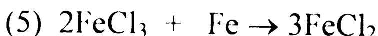
(2) $Cl_2 + H_2 \xrightarrow{as} 2HCl$



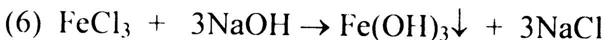
(3) $Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$



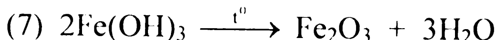
(4) $2FeCl_2 + Cl_2 \xrightarrow{t^0} 2FeCl_3$



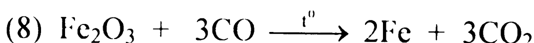
(5) $2FeCl_3 + Fe \rightarrow 3FeCl_2$



(6) $FeCl_3 + 3NaOH \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NaCl$

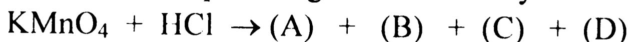


(7) $2Fe(OH)_3 \xrightarrow{t^0} Fe_2O_3 + 3H_2O$

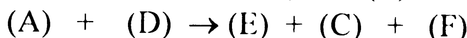


(8) $Fe_2O_3 + 3CO \xrightarrow{t^0} 2Fe + 3CO_2$

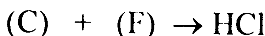
Ví dụ 2: Hoàn thành các phản ứng theo sơ đồ chuyển hóa:



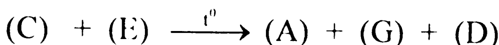
$KMnO_4 + HCl \rightarrow (A) + (B) + (C) + (D)$



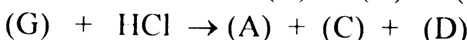
$(A) + (D) \rightarrow (E) + (C) + (F)$



$(C) + (F) \rightarrow HCl$

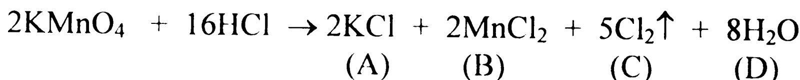


$(C) + (E) \xrightarrow{t^0} (A) + (G) + (D)$

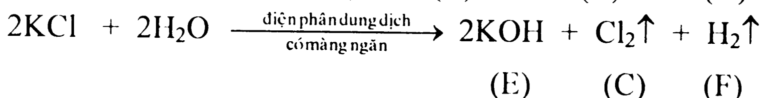


$(G) + HCl \rightarrow (A) + (C) + (D)$

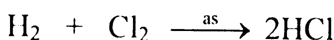
Giải



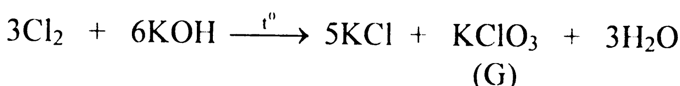
$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow \underset{(A)}{2KCl} + \underset{(B)}{2MnCl_2} + \underset{(C)}{5Cl_2\uparrow} + \underset{(D)}{8H_2O}$$



$$2KCl + 2H_2O \xrightarrow[\text{có màng ngăn}]{\text{điện phân dung dịch}} \underset{(E)}{2KOH} + \underset{(C)}{Cl_2\uparrow} + \underset{(F)}{H_2\uparrow}$$



$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{as} 2HCl$$



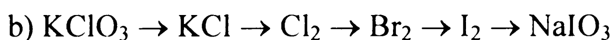
$$3Cl_2 + 6KOH \xrightarrow{t^0} 5KCl + \underset{(G)}{KClO_3} + 3H_2O$$

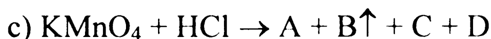


$$KClO_3 + 6HCl \rightarrow KCl + 3Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

Ví dụ 3: Hoàn thành các phản ứng sau theo sơ đồ:


a) $HCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow NaCl \rightarrow NaClO \rightarrow Cl_2 \rightarrow FeCl_3 \rightarrow FeCl_2$

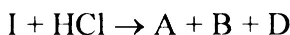

b) $KClO_3 \rightarrow KCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow Br_2 \rightarrow I_2 \rightarrow NaIO_3$

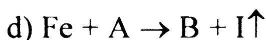

c) $KMnO_4 + HCl \rightarrow A + B\uparrow + C + D$

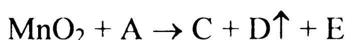

$Mn + B \rightarrow C$


$A + D \rightarrow B + F + H\uparrow$


$F + B \rightarrow I + A + H$

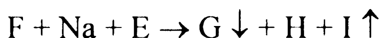

$I + HCl \rightarrow A + B + D$

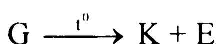

d) $Fe + A \rightarrow B + I\uparrow$

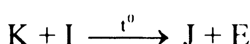

$MnO_2 + A \rightarrow C + D\uparrow + E$


$Mn + D \rightarrow C$


$B + D \rightarrow F$

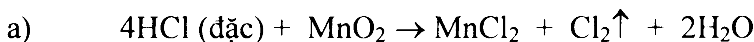

$F + Na + E \rightarrow G\downarrow + H + I\uparrow$

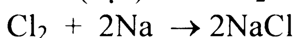

$G \xrightarrow{t^0} K + E$

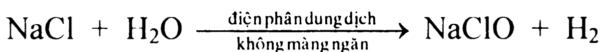

$K + I \xrightarrow{t^0} J + E$


$J + D \xrightarrow{t^0} F$

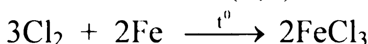
Giải

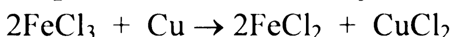

a) $4HCl\ (\text{đặc}) + MnO_2 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$

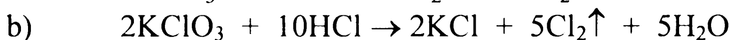

$Cl_2 + 2Na \rightarrow 2NaCl$

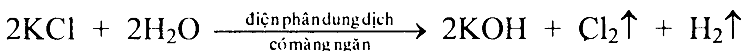

$NaCl + H_2O \xrightarrow[\text{không màng ngăn}]{\text{điện phân dung dịch}} NaClO + H_2$


$NaClO + 2HCl\ (\text{đặc}) \rightarrow NaCl + Cl_2\uparrow + H_2O$

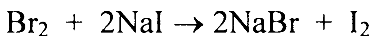

$3Cl_2 + 2Fe \xrightarrow{t^0} 2FeCl_3$


$2FeCl_3 + Cu \rightarrow 2FeCl_2 + CuCl_2$


b) $2KClO_3 + 10HCl \rightarrow 2KCl + 5Cl_2\uparrow + 5H_2O$


$2KCl + 2H_2O \xrightarrow[\text{có màng ngăn}]{\text{điện phân dung dịch}} 2KOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow$

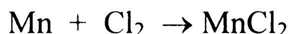

$Cl_2 + 2NaBr \rightarrow 2NaCl + Br_2$

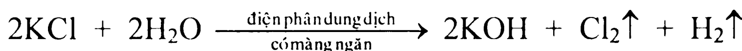

$Br_2 + 2NaI \rightarrow 2NaBr + I_2$


$3I_2 + 6NaOH \rightarrow NaIO_3 + 5NaI + 3H_2O$


c) $2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2KCl + 5Cl_2\uparrow + 2MnCl_2 + 8H_2O$


(A) (B) (C) (D)


$Mn + Cl_2 \rightarrow MnCl_2$

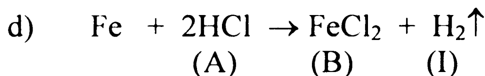

$2KCl + 2H_2O \xrightarrow[\text{có màng ngăn}]{\text{điện phân dung dịch}} 2KOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow$

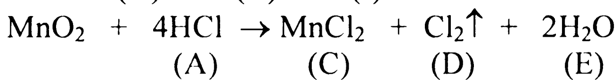

(F) (H)

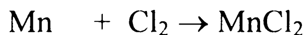

$2KOH + Cl_2 \rightarrow KCl + KClO + H_2O$

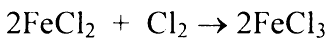

(A) (I) (D)

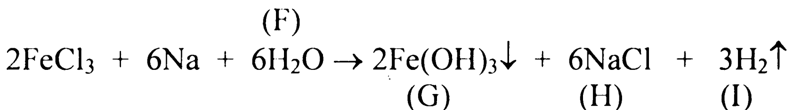

$KClO + 2HCl \rightarrow KCl + Cl_2\uparrow + H_2O$

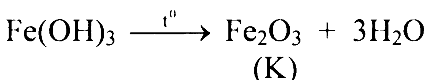

d) $Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$
(A) (B) (I)

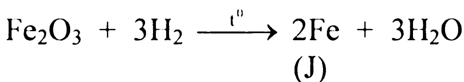

$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$
(A) (C) (D) (E)

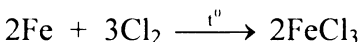

$Mn + Cl_2 \rightarrow MnCl_2$


$2FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$
(F)

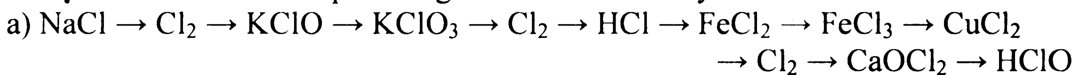

$2FeCl_3 + 6Na + 6H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 6NaCl + 3H_2\uparrow$
(G) (H) (I)

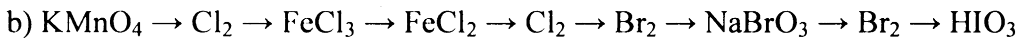

$Fe(OH)_3 \xrightarrow{t^0} Fe_2O_3 + 3H_2O$
(K)

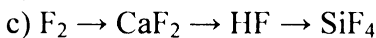

$Fe_2O_3 + 3H_2 \xrightarrow{t^0} 2Fe + 3H_2O$
(J)


$2Fe + 3Cl_2 \xrightarrow{t^0} 2FeCl_3$

Ví dụ 4: Hoàn thành các phản ứng sau theo sơ đồ chuyển hoá:

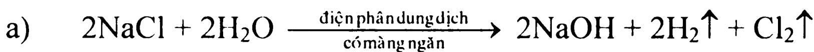

a) $NaCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow KClO \rightarrow KClO_3 \rightarrow Cl_2 \rightarrow HCl \rightarrow FeCl_2 \rightarrow FeCl_3 \rightarrow CuCl_2$
$\rightarrow Cl_2 \rightarrow CaOCl_2 \rightarrow HClO$


b) $KMnO_4 \rightarrow Cl_2 \rightarrow FeCl_3 \rightarrow FeCl_2 \rightarrow Cl_2 \rightarrow Br_2 \rightarrow NaBrO_3 \rightarrow Br_2 \rightarrow HIO_3$

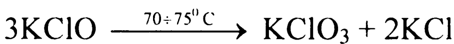

c) $F_2 \rightarrow CaF_2 \rightarrow HF \rightarrow SiF_4$


d) $K_2Cr_2O_7 \rightarrow Cl_2 \rightarrow NaCl \rightarrow NaClO \rightarrow HClO \rightarrow HCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow KClO_3$

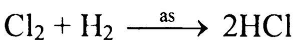
Giải

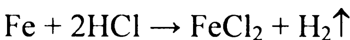

a) $2NaCl + 2H_2O \xrightarrow[\text{có màng ngăn}]{\text{điện phân dung dịch}} 2NaOH + 2H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$

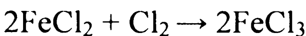

$Cl_2 + 2KOH \rightarrow KClO + KCl + H_2O$

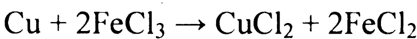

$3KClO \xrightarrow{70 \div 75^0C} KClO_3 + 2KCl$

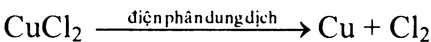

$KClO_3 + 6HCl \rightarrow KCl + 3Cl_2\uparrow + 3H_2O$

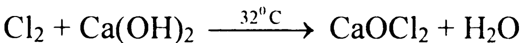

$Cl_2 + H_2 \xrightarrow{as} 2HCl$

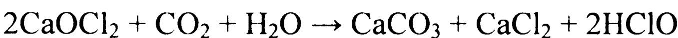

$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$


$2FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$

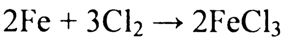

$Cu + 2FeCl_3 \rightarrow CuCl_2 + 2FeCl_2$

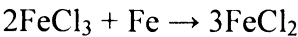

$CuCl_2 \xrightarrow{\text{điện phân dung dịch}} Cu + Cl_2$

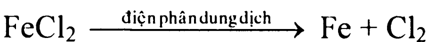

$Cl_2 + Ca(OH)_2 \xrightarrow{32^0C} CaOCl_2 + H_2O$

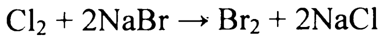

$2CaOCl_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + CaCl_2 + 2HClO$


b) $2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O$

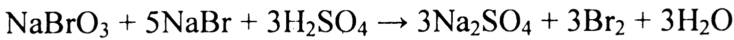

$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$

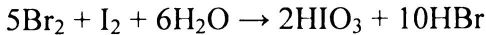

$2FeCl_3 + Fe \rightarrow 3FeCl_2$

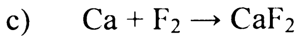

$FeCl_2 \xrightarrow{\text{điện phân dung dịch}} Fe + Cl_2$

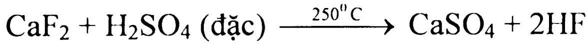

$Cl_2 + 2NaBr \rightarrow Br_2 + 2NaCl$

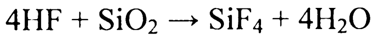

$3Br_2 + 6NaOH \rightarrow NaBrO_3 + 5NaBr + 3H_2O$


$NaBrO_3 + 5NaBr + 3H_2SO_4 \rightarrow 3Na_2SO_4 + 3Br_2 + 3H_2O$

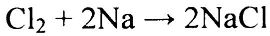

$5Br_2 + I_2 + 6H_2O \rightarrow 2HIO_3 + 10HBr$

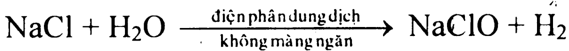

c) $Ca + F_2 \rightarrow CaF_2$

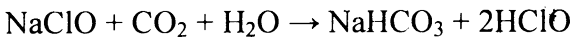

$CaF_2 + H_2SO_4$ (đặc) $\xrightarrow{250^0C} CaSO_4 + 2HF$

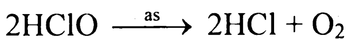

$4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 4H_2O$

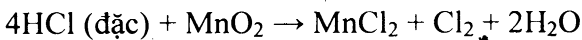

d) $K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 2KCl + 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 7H_2O$


$Cl_2 + 2Na \rightarrow 2NaCl$


$NaCl + H_2O \xrightarrow[\text{không màng ngăn}]{\text{điện phân dung dịch}} NaClO + H_2$


$NaClO + CO_2 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + 2HClO$


$2HClO \xrightarrow{as} 2HCl + O_2$

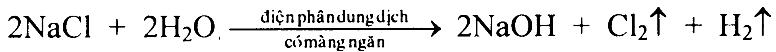

$4HCl$ (đặc) $+ MnO_2 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$


$3Cl_2 + 6KOH \xrightarrow{t^0} KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$

Ví dụ 5: Từ nguyên liệu ban đầu là muối ăn, nước, đá vôi và các điều kiện cần thiết khác. Hãy viết các phương trình hoá học điều chế: Nước Gia - ven, clorua vôi, natri clorat.

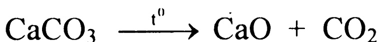
Giải

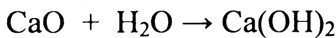
• Điều chế nước Gia-ven:

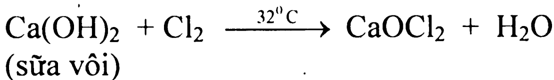

$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow[\text{có màng ngăn}]{\text{điện phân dung dịch}} 2NaOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow$


$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$

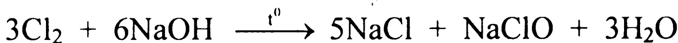
• Điều chế nước clorua vôi:


$CaCO_3 \xrightarrow{t^0} CaO + CO_2$


$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$


$Ca(OH)_2 + Cl_2 \xrightarrow{32^0C} CaOCl_2 + H_2O$
(sữa vôi)

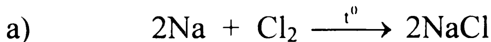
• Điều chế natri clorat:

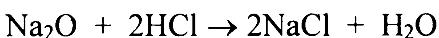

$3Cl_2 + 6NaOH \xrightarrow{t^0} 5NaCl + NaClO + 3H_2O$

Ví dụ 6: Viết 5 phương trình phản ứng hoá học trực tiếp tạo ra :

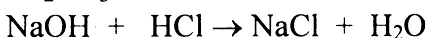
a) NaCl b) $FeCl_2$ c) HCl d) NaBr e) Br_2

Giải


a) $2Na + Cl_2 \xrightarrow{t^0} 2NaCl$

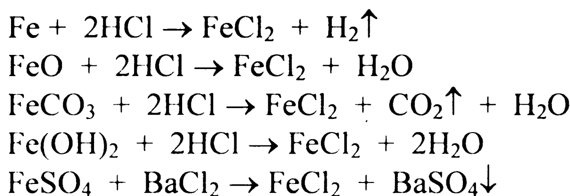

$Na_2O + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O$


$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$


$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$

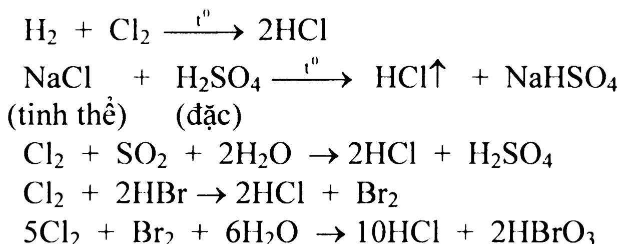

$Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow 2NaCl + BaSO_4\downarrow$

b)



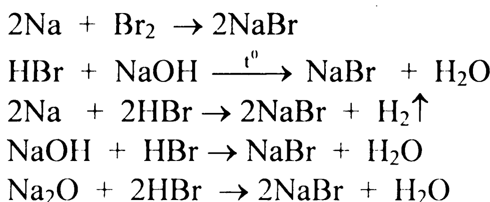
$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$
$$FeO + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2O$$
$$FeCO_3 + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$Fe(OH)_2 + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + 2H_2O$$
$$FeSO_4 + BaCl_2 \rightarrow FeCl_2 + BaSO_4\downarrow$$

c)



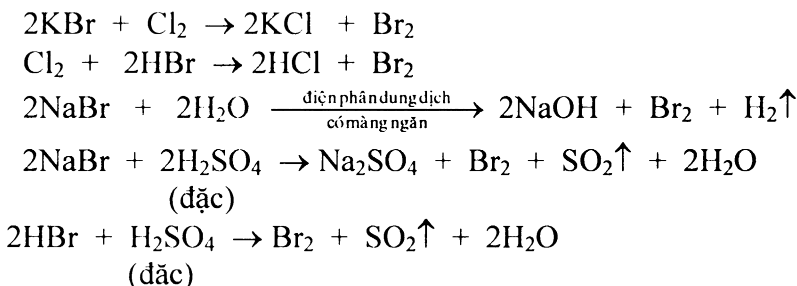
$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{t^0} 2HCl$$
$$\underset{\text{(tinh thể)}}{NaCl} + \underset{\text{(đặc)}}{H_2SO_4} \xrightarrow{t^0} HCl\uparrow + NaHSO_4$$
$$Cl_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HCl + H_2SO_4$$
$$Cl_2 + 2HBr \rightarrow 2HCl + Br_2$$
$$5Cl_2 + Br_2 + 6H_2O \rightarrow 10HCl + 2HBrO_3$$

d)



$$2Na + Br_2 \rightarrow 2NaBr$$
$$HBr + NaOH \xrightarrow{t^0} NaBr + H_2O$$
$$2Na + 2HBr \rightarrow 2NaBr + H_2\uparrow$$
$$NaOH + HBr \rightarrow NaBr + H_2O$$
$$Na_2O + 2HBr \rightarrow 2NaBr + H_2O$$

e)



$$2KBr + Cl_2 \rightarrow 2KCl + Br_2$$
$$Cl_2 + 2HBr \rightarrow 2HCl + Br_2$$
$$2NaBr + 2H_2O \xrightarrow[\text{có màng ngăn}]{\text{điện phân dung dịch}} 2NaOH + Br_2 + H_2\uparrow$$
$$2NaBr + \underset{\text{(đặc)}}{2H_2SO_4} \rightarrow Na_2SO_4 + Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$2HBr + \underset{\text{(đặc)}}{H_2SO_4} \rightarrow Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Ví dụ 7: Từ các chất ban đầu: $KMnO_4$, dung dịch HCl đặc, Fe. Có thể điều chế được những khí gì?

Giải

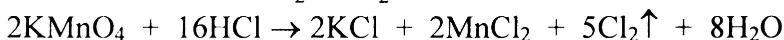
Có thể điều chế được Cl_2, O_2, H_2, HCl



$$2KMnO_4 \xrightarrow{t^0} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

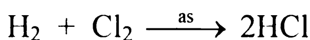


$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$



$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

Đun nóng dung dịch HCl đặc thu được khí HCl:



$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{as} 2HCl$$

DẠNG 2: GIẢI THÍCH HIỆN TƯỢNG

Phương pháp : Nắm vững hiện tượng xảy ra khi cho các chất phản ứng với nhau.

Ví dụ 1. Giải thích hiện tượng và viết phương trình hoá học xảy ra (nếu có) cho mỗi trường hợp sau:

a) Cho bột $KMnO_4$ vào dung dịch HCl đặc.

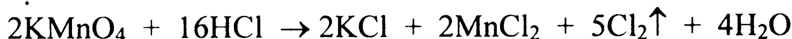
b) Cho vài mẩu Cu vào dung dịch HCl rồi sục khí O_2 liên tục vào.

c) Cho NaBr vào dung dịch H_2SO_4 đặc, nóng.

d) Cho hồ tinh bột vào dung dịch NaI sau đó sục khí Cl_2 tới dư vào.

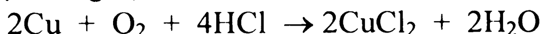
Giải

a) Có sủi bọt khí thoát ra.



$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 4H_2O$$

b) Đồng tan, tạo dung dịch màu xanh lam



$$2Cu + O_2 + 4HCl \rightarrow 2CuCl_2 + 2H_2O$$

c) Có sủi bọt khí thoát ra, tạo dung dịch màu nâu đỏ.



$$2NaBr + 2H_2SO_4\text{ (đặc)} \rightarrow Na_2SO_4 + Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

d) Dung dịch có màu xanh tím, sau đó mất màu.



$$Cl_2 + 2NaI \rightarrow 2NaCl + I_2$$

I_2 + hồ tinh bột → dung dịch màu xanh



$$5Br_2 + I_2 + 12H_2O \rightarrow 2HIO_3 + 10HBr$$

Ví dụ 2. Giải thích tại sao trong không khí (có chứa khí CO_2) nước Gia -ven có tính tẩy màu và sát trùng.

Giải

Do tính axit của HClO yếu hơn H_2CO_3 nên trong không khí có chứa khí CO_2 đã xảy ra phản ứng :



$$CO_2 + NaClO + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + HClO$$

HClO và NaClO đều là những chất có tính oxi hoá rất mạnh (tác nhân oxi hoá Cl^{+1}) có khả năng phản ứng với các hợp chất màu. Chuyển các hợp chất này từ có màu trở thành các hợp chất không màu.

Ví dụ 3. So sánh (có giải thích) độ bền, tính khử, tính axit của các chất sau: HF, HCl, HBr, HI.

Giải

Theo dãy :



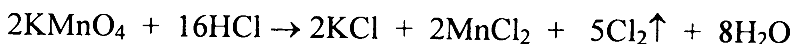
HF - HCl - HBr - HI

Độ bền phân tử giảm, tính khử tăng, tính axit tăng

Giải thích:

- *Độ bền:* Do bán kính nguyên tử các nguyên tử halogen tăng từ F đến I nên độ dài liên kết H - X tăng dần từ HF đến HI dẫn đến độ bền liên kết H-X giảm dần từ H-F đến H-I hay độ bền phân tử giảm dần.
- *Tính khử:* Số oxi hoá của halogen trong phân tử HX là -1 (thấp nhất) nên các HX có tính khử. Tính khử giảm dần từ HF đến HI vì độ bền phân tử giảm.

- HF : Không có tính khử vì phân tử HF rất bền.
- HCl : Chỉ thể hiện tính khử ở nồng độ đặc và chất oxi hoá mạnh như $KMnO_4$, $KClO_3$, MnO_2, ...

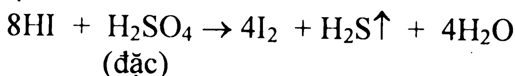


$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

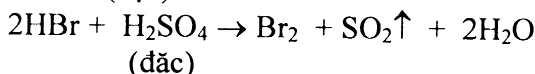


$$HCl + H_2SO_4 \text{ (đặc)} \rightarrow \text{Không xảy ra}$$

- HBr, HI : Thể hiện tính khử mạnh do phân tử kém bền. Trong đó khả năng phản ứng của HI mạnh hơn HBr.



$$8HI + \underset{\text{(đặc)}}{H_2SO_4} \rightarrow 4I_2 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$

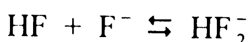


$$2HBr + \underset{\text{(đặc)}}{H_2SO_4} \rightarrow Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

• *Tính axit:* Khí HX khi tan vào nước tạo thành dung dịch axit HX. Do độ bền liên kết giảm dần từ HF đến HI nên khả năng phân li ra H^+ tăng dần từ HF đến HI dẫn đến tính axit tăng dần. Ngoài ra, ion F^- còn có khả năng kết hợp với phân tử HF tạo ra HF_2^- làm giảm nồng độ HF dẫn đến khả năng phân li ra H^+ của HF càng giảm. Thực tế, HF là axit trung bình ($K_{HF} = 10^{-2}$).



$$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$$



$$HF + F^- \rightleftharpoons HF_2^-$$

Các axit HCl, HBr, HI đều là những axit mạnh. Trong nước phân li hoàn toàn thành ion.



$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$



$$HBr \rightarrow H^+ + Br^-$$



$$HI \rightarrow H^+ + I^-$$

Ví dụ 4. So sánh độ bền, tính axit và tính oxi hoá của các chất sau (có giải thích) :

$HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$

Giải

Cấu trúc	($HClO$)	($HClO_2$)	($HClO_3$)	($HClO_4$)
Trạng thái lai hoá của nguyên tử trung tâm X	sp^3 không hoàn hảo	sp^3 không hoàn hảo	sp^3 không hoàn hảo	sp^3 hoàn hảo

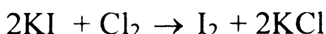
• *Độ bền:* Nguyên tử trung tâm X trong phân tử HXO_n (n = 1; 2; 3; 4) ở trạng thái lai hoá sp^3 (lai hoá tứ diện). Mức độ hoàn hảo của trạng thái lai hoá sp^3 tăng dần nên độ bền phân tử tăng dần từ HClO đến $HClO_4$.

• *Tính oxi hoá:* Theo dãy : HClO - $HClO_2$ - $HClO_3$-$HClO_4$ thì tính oxi hoá giảm dần do độ bền phân tử tăng dần.

• *Tính axit:* Trong dãy trên, đi từ trái qua phải ta thấy số nguyên tử oxi không liên kết với hiđro tăng dần từ 0 đến 3 nên độ phân cực của liên kết O-H tăng → tính axit tăng.

Ví dụ 5. Sục khí clo qua dung dịch kali iotua một thời gian dài, sau đó người ta cho hồ tinh bột vào thì không thấy xuất hiện màu xanh. Hãy giải thích và viết phương trình hoá học minh họa.

Giải



$$2KI + Cl_2 \rightarrow I_2 + 2KCl$$

Sau một thời gian có xảy ra phản ứng: $I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 2HIO_3 + 10HCl$

Sau phản ứng không có I_2 tự do nên hồ tinh bột không chuyển sang màu xanh.

Ví dụ 6. Để nhận biết ion sunfit, người ta cho vào một ống nghiệm 1 đến 2 giọt dung dịch iot, 3 đến 4 giọt dung dịch A có chứa ion sunfit (1). Sau đó cho tiếp vào đó 2-3 giọt dung dịch HCl và vài giọt dung dịch $BaCl_2$ thấy xuất hiện kết tủa B (2).

a) Nêu hiện tượng xảy ra trong các giai đoạn 1, 2 của thí nghiệm và viết phương trình hóa học để minh họa.

b) Cho biết tại sao thí nghiệm nhận biết ion sunfit nêu trên thường được tiến hành trong môi trường axit hoặc môi trường trung hòa, không được tiến hành trong môi trường bazơ ?

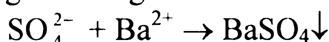
Giải

a) Ở giai đoạn (1) *màu đỏ nâu của dung dịch iot sẽ nhạt dần* do xảy ra sự oxi hoá ion sunfit thành ion sunfat theo phương trình :



$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2I^-$$

Ở giai đoạn (2) *xuất hiện kết tủa màu trắng* do sự hình thành kết tủa $BaSO_4$ không tan trong axit:



$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

b) Không thực hiện trong môi trường kiềm vì trong môi trường kiềm sẽ xảy ra phản ứng tự oxi hoá khử của I_2:

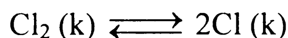


$$3I_2 + 6OH^- \rightarrow 5I^- + IO_3^- + 3H_2O$$

Ví dụ 7. Liên kết trong phân tử Cl_2 bị phá vỡ dưới tác dụng của photon có độ dài sóng $\lambda \leqslant 495$ nm.

a) Dữ kiện thí nghiệm trên có giải thích được tính có màu của clo không? Tính năng lượng liên kết Cl-Cl.

b) Ở 1227^0C và 1 atm, 3,5% phân tử Cl_2 phân li thành nguyên tử. Tính ΔG^0 và ΔS^0 của phản ứng sau:



$$Cl_2 (k) \rightleftharpoons 2Cl (k)$$

Giải thích dấu của các số liệu thu được.

c) Ở nhiệt độ nào độ phân li sẽ là 1%, áp suất của hệ vẫn là 1 atm.

Giải

a) Sự hấp thụ tia sáng trong vùng phổ nhìn thấy ($\lambda = 400 \div 700$ nm) là nguyên nhân có màu của clo:

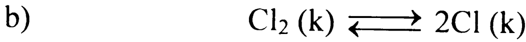
$$E = h\gamma = \frac{hc}{\lambda}$$

Đối với 1 mol Cl_2 thì

$$E = \frac{hc}{\lambda}N = \frac{6,63.10^{-34}.3.10^{8}.6,023.10^{23}}{495.10^{-9}} = 242000\,J.mol^{-1}$$

$$\Rightarrow E_{Cl-Cl} = 242\ kJ.mol^{-1}$$

b)



$$Cl_2\,(k) \rightleftharpoons 2Cl\,(k)$$

Cân bằng: $1 - \alpha$ $\qquad$ 2α $\quad \Rightarrow \Sigma n = 1 + \alpha$

$$K_P = K_n\left(\frac{P}{\Delta n}\right)^{\Delta n} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha}\left(\frac{1}{1+\alpha}\right) = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Vì $\alpha = 0,035$ nên $K_P = 4,9.10^{-3}$.

$$\Delta G^0_{1500} = -RT\ln K_P = -8,314.1500\ln 4,9.10^{-3} = 66327J > 0$$

Nghĩa là ở điều kiện chuẩn và 1500K phản ứng đi theo chiều nghịch.

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} = \frac{242000 - 66327}{1500} = 117\,JK^{-1} > 0$$

Nghĩa là phản ứng thuận tăng entropi do tăng số mol khí.

c) $$\ln\frac{K_P(T_2)}{K_P(T_1)} = \frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$K_P(T_2) = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{4(0,01)^2}{1-0,01^2} = 4.10^{-4}$$

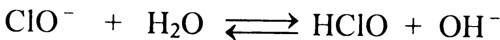
$$\Rightarrow \ln\frac{4.10^{-4}}{4,9.10^{-3}} = \frac{242000}{8,314}\left(\frac{1}{1500} - \frac{1}{T_2}\right) \Rightarrow T_2 \approx 1328K \text{ tức } 1055^0C$$

Ví dụ 8. Cho phản ứng: $I^- + ClO^- \rightarrow IO^- + Cl^-$

Thực nghiệm xác định được vận tốc của phản ứng này như sau:

$$v = \frac{k[I^-][ClO^-]}{[OH^-]}$$

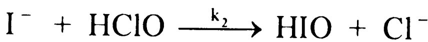
Chứng minh rằng cơ chế sau giải thích được các dữ kiện thực nghiệm:



$$ClO^- + H_2O \rightleftharpoons HClO + OH^-$$

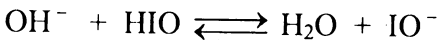
Cân bằng được xác định nhanh với hằng số cân bằng:

$$K_1 = \frac{[HClO][OH^-]}{[ClO^-]}$$



$$I^- + HClO \xrightarrow{k_2} HIO + Cl^-$$

Phản ứng xảy ra chậm.



$$OH^- + HIO \rightleftharpoons H_2O + IO^-$$

Cân bằng được xác lập nhanh với hằng số cân bằng:

$$K_2 = \frac{[IO^-]}{[OH^-][HClO]}$$

Giải

$$v = k_2[I^-][HClO] \text{ theo phản ứng chậm.}$$

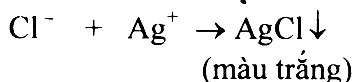
Mặt khác:

$$[HClO] = \frac{K_1[ClO^-]}{[OH^-]}$$

$$\Rightarrow v = k_2K_1\frac{[I^-][ClO^-]}{[OH^-]} = k\frac{[I^-][ClO^-]}{[OH^-]} \text{ với } k = K_1k_2$$

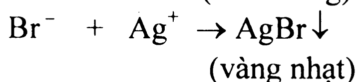
DẠNG 3: BÀI TẬP VỀ NHẬN BIẾT

Phương pháp : Nhận biết ion Cl^-, Br^-, I^- : Dùng dung dịch muối Ag^+ (thường là $AgNO_3$) làm thuốc thử.



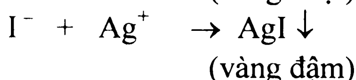
$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl\downarrow$$

(màu trắng)



$$Br^- + Ag^+ \rightarrow AgBr\downarrow$$

(vàng nhạt)



$$I^- + Ag^+ \rightarrow AgI\downarrow$$

(vàng đậm)

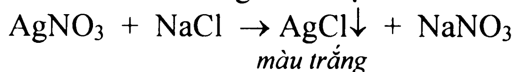
Ví dụ 1. Chỉ dùng thêm một thuốc thử bên ngoài hãy phân biệt các lọ mất nhãn, mỗi lọ đựng một trong các dung dịch :

NaCl, NaI, NaBr, NaF, NaOH

Giải

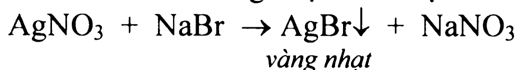
Dùng dung dịch $AgNO_3$ làm thuốc thử. Nhận ra :

- Dung dịch NaCl : Có kết tủa màu trắng xuất hiện



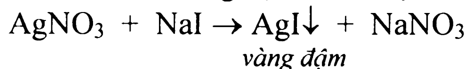
$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow \underset{\text{màu trắng}}{AgCl\downarrow} + NaNO_3$$

- Dung dịch NaBr : Có kết tủa màu vàng nhạt xuất hiện



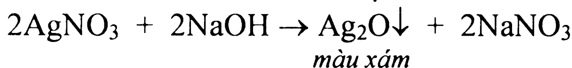
$$AgNO_3 + NaBr \rightarrow \underset{\text{vàng nhạt}}{AgBr\downarrow} + NaNO_3$$

- Dung dịch NaI : Có kết tủa màu vàng đậm xuất hiện



$$AgNO_3 + NaI \rightarrow \underset{\text{vàng đậm}}{AgI\downarrow} + NaNO_3$$

- Dung dịch NaOH : Có kết tủa màu xám xuất hiện



$$2AgNO_3 + 2NaOH \rightarrow \underset{\text{màu xám}}{Ag_2O\downarrow} + 2NaNO_3$$

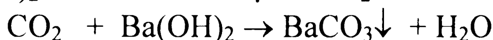
Còn lại là dung dịch NaF không hiện tượng gì.

Ví dụ 2. Trình bày phương pháp hoá học để phân biệt các chất khí riêng biệt:

HCl, H_2, O_2, Cl_2, CO_2.

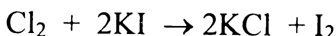
Giải

- Dùng dung dịch $Ba(OH)_2$ làm thuốc thử nhận ra CO_2 vì có kết tủa trắng xuất hiện.



$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O$$

- Dùng quỳ tím ẩm nhận ra khí HCl vì làm quỳ tím ẩm hoá đỏ.
- Dùng dung dịch KI + hồ tinh bột làm thuốc thử đối với 3 khí còn lại nhận ra Cl_2 vì tạo dung dịch màu xanh tím.



$$Cl_2 + 2KI \rightarrow 2KCl + I_2$$

I_2 + hồ tinh bột $\rightarrow$ dung dịch màu xanh tím

Cho hai khí còn lại lần lượt đi qua bột Cu đun nóng, nếu có hiện tượng đồng đỏ hoá đen là O_2



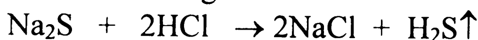
$$2Cu + O_2 \xrightarrow{t^0} 2CuO$$

Khí còn lại là H_2.

Ví dụ 3. Chỉ dùng thêm dung dịch HCl làm thuốc thử, hãy phân biệt các dung dịch riêng biệt : Na_2S, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $BaCl_2$, $AgNO_3$, Na_2SO_3.

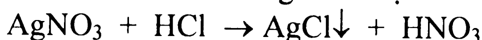
Giải

Cho dung dịch HCl lần lượt vào các dung dịch mẫu thử. Nhận ra :
- Dung dịch Na_2S : Có khí mùi trứng thối thoát ra.



$$Na_2S + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2S\uparrow$$

- Dung dịch $AgNO_3$: Có kết tủa màu trắng xuất hiện



$$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$$

- Dung dịch Na_2SO_3 : Có khí mùi hắc thoát ra.



$$Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$$

- Dung dịch $BaCl_2$: Không hiện tượng gì.
- Dung dịch Na_2CO_3, $NaHCO_3$: Có khí không màu thoát ra.



$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$



$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

Cho hai dung dịch trên lần lượt tác dụng với dung dịch $BaCl_2$ nếu có kết tủa trắng xuất hiện thì đó là Na_2CO_3.



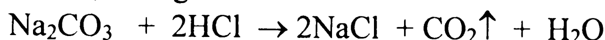
$$Na_2CO_3 + BaCl_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + 2NaCl$$

Còn lại là $NaHCO_3$ không hiện tượng.

Ví dụ 4. Chỉ dùng thêm dung dịch HCl, trình bày phương pháp nhận biết các dung dịch riêng biệt sau: Na_2CO_3, $NaNO_3$, NH_4Cl, $Ba(OH)_2$, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$. Viết các phương trình hoá học của các phản ứng đã xảy ra.

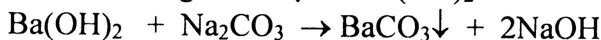
Giải

Cho dung dịch tác dụng lần lượt với các dung dịch mẫu thử, nhận ra dung dịch Na_2CO_3 vì có sủi khí, không mùi thoát ra.



$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

Các dung dịch còn lại không hiện tượng cho tác dụng lần lượt với dung dịch Na_2CO_3, nếu có kết tủa trắng xuất hiện là $Ba(OH)_2$.



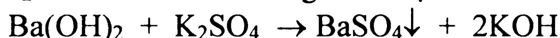
$$Ba(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3\downarrow + 2NaOH$$

Cho $Ba(OH)_2$ phản ứng với các dung dịch còn lại. Nhận ra :
- Dung dịch NH_4Cl : Có sủi bọt khí mùi khai thoát ra khi đun nóng.



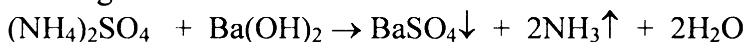
$$Ba(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightarrow BaCl_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

- Dung dịch K_2SO_4 : Có kết tủa trắng xuất hiện.



$$Ba(OH)_2 + K_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2KOH$$

- Dung dịch $(NH_4)_2SO_4$: Có kết tủa trắng xuất hiện và có sủi bọt khí mùi khai thoát ra khi đun nóng.



$$(NH_4)_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

Ví dụ 5. Có 4 lọ mất nhãn, mỗi lọ đựng một trong các dung dịch: $NaHCO_3$, Na_2CO_3, $BaCl_2$ và HCl. Không dùng thêm thuốc thử nào khác bên ngoài, hãy phân biệt các lọ mất nhãn trên. Viết phương trình hoá học của các phản ứng đã xảy ra.

Giải

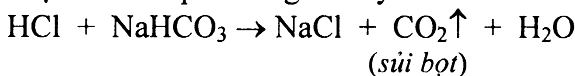
Lần lượt lấy ra một mẫu thử để làm thuốc thử đối với các mẫu thử còn lại. Sau 12 thí nghiệm ta có bảng kết quả sau:

Mẫu thử / Thuốc thử	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	$BaCl_2$	HCl
$NaHCO_3$		-	-	Sủi bọt khí
Na_2CO_3	-		Kết tủa trắng	Sủi bọt khí
$BaCl_2$	-	Kết tủa trắng		-
HCl	Sủi bọt khí	Sủi bọt khí	-	
Kết luận	1 sủi bọt khí	1 kết tủa trắng + 1 sủi bọt khí	1 kết tủa trắng	2 sủi bọt khí

Như vậy:

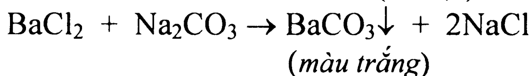
- Lọ nào có 1 sủi bọt khí xuất hiện là lọ đựng dung dịch $NaHCO_3$.
- Lọ nào có 1 kết tủa trắng và 1 sủi bọt khí xuất hiện là lọ đựng dung dịch Na_2CO_3.
- Lọ nào có 1 kết tủa trắng xuất hiện là lọ đựng dung dịch $BaCl_2$.
- Lọ nào có 2 sủi bọt khí xuất hiện là lọ đựng dung dịch HCl.

Các phương trình hoá học của các phản ứng đã xảy ra :



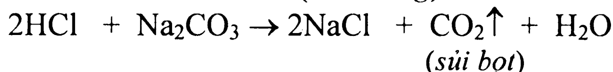
$$HCl + NaHCO_3 \rightarrow NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

(*sủi bọt*)



$$BaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3\downarrow + 2NaCl$$

(*màu trắng*)



$$2HCl + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

(*sủi bọt*)

Ví dụ 6. Có 4 dung dịch $MgCl_2$, $Ba(OH)_2$, HCl, Na_2S không dùng thêm hóa chất khác, hãy trình bày phương pháp nhận biết 4 dung dịch đó. Viết phương trình hóa học xảy ra.

Giải

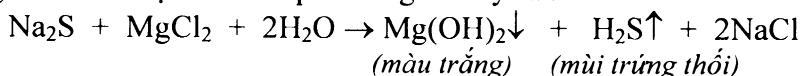
Lần lượt lấy ra một mẫu thử để làm thuốc thử đối với các mẫu thử còn lại. Sau 12 thí nghiệm ta có bảng kết quả sau:

Mẫu thử / Thuốc thử	Na_2S	$MgCl_2$	$Ba(OH)_2$	HCl
Na_2S		↓ trắng + ↑ mùi trứng thối	-	↑ mùi trứng thối
$MgCl_2$	↓ trắng + ↑ mùi trứng thối		↓ trắng	-
$Ba(OH)_2$	-	↓ trắng		-
HCl	↑ mùi trứng thối	-	-	
Kết luận	1↓ trắng + 2↑ mùi trứng thối	2↓ trắng + 1↑ mùi trứng thối	1↓ trắng	1↑ mùi trứng thối

Như vậy :

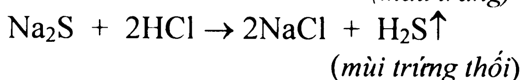
- Lọ nào có 1 kết tủa trắng + 2 sủi bọt khí mùi trứng thối là lọ đựng dung dịch Na_2S.
- Lọ nào có 2 kết tủa trắng + 1 sủi bọt khí mùi trứng thối là lọ đựng dung dịch $MgCl_2$.
- Lọ nào có 1 kết tủa trắng xuất hiện là lọ đựng dung dịch $Ba(OH)_2$.
- Lọ nào có 1 sủi bọt khí mùi trứng thối là lọ đựng dung dịch HCl.

Các phương trình hoá học của các phản ứng đã xảy ra :



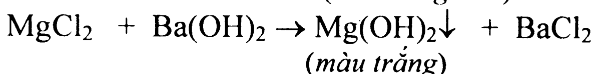
$$Na_2S + MgCl_2 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + H_2S\uparrow + 2NaCl$$

(màu trắng) (mùi trứng thối)



$$Na_2S + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2S\uparrow$$

(*mùi trứng thối*)



$$MgCl_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + BaCl_2$$

(*màu trắng*)

Ví dụ 7. Chỉ dùng thêm một thuốc thử và được phép đun nóng hãy phân biệt các lọ mất nhãn, mỗi lọ chứa một trong các dung dịch: $Ca(HCO_3)_2$, $Ca(HCO_3)_2 + CaCl_2$, $CaCl_2$, $NaNO_3$.

Giải

Đun nóng nhẹ các lọ đến phản ứng hoàn toàn, ta chia làm hai nhóm:

- *Nhóm 1:* Có kết tủa xuất hiện và sủi bọt khí thoát ra gồm $Ca(HCO_3)_2$, $Ca(HCO_3)_2 + CaCl_2$.

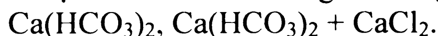


$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t^0} CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

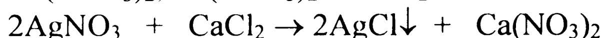
- *Nhóm 2:* Không hiện tượng gồm $CaCl_2$, $NaNO_3$.

Dùng dung dịch $AgNO_3$ làm thuốc thử đối với hai nhóm.

- Với nhóm 1: Lọ nào có kết tủa trắng xuất hiện là



$Ca(HCO_3)_2$, $Ca(HCO_3)_2 + CaCl_2$.



$$2AgNO_3 + CaCl_2 \rightarrow 2AgCl\downarrow + Ca(NO_3)_2$$

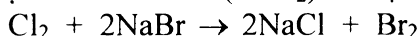
Lọ còn lại là $Ca(HCO_3)_2$ không hiện tượng.

- Với nhóm 2: Lọ nào có kết tủa trắng xuất hiện là $CaCl_2$. Lọ không hiện tượng là $NaNO_3$.

DẠNG 4: BÀI TẬP VỀ HALOGEN PHẢN ỨNG VỚI DUNG DỊCH MUỐI

Phương pháp:

- Halogen có khối lượng phân tử nhỏ đẩy halogen có khối lượng phân tử lớn hơn ra khỏi dung dịch muối của nó (trừ F_2). *Ví dụ :*



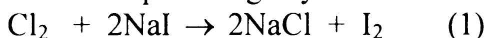
$$Cl_2 + 2NaBr \rightarrow 2NaCl + Br_2$$

Sau khi cô cạn dung dịch sau phản ứng sẽ thu được muối NaCl và có thể có NaBr dư. Do Cl nhẹ hơn Br nên khối lượng muối khan thu được bao giờ cũng bé hơn khối lượng muối ban đầu.

$$\Delta m\downarrow = 2n_{Cl_2}\,pư.(80 - 35,5)$$

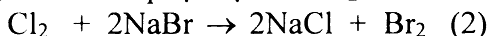
- Sử dụng phương pháp xét khoảng khi gặp trường hợp một halogen tác dụng dung dịch 2 muối halogen khác. *Ví dụ:* Cl_2 tác dụng với dung dịch gồm NaBr và NaI.

Do tính khử $Br^- < I^-$ nên phản ứng xảy ra theo thứ tự:



$$Cl_2 + 2NaI \rightarrow 2NaCl + I_2 \quad (1)$$

Nếu NaI hết, mà vẫn tiếp tục sục khí Cl_2 vào thì:



$$Cl_2 + 2NaBr \rightarrow 2NaCl + Br_2 \quad (2)$$

Để biết bài toán đang xét nằm ở giai đoạn nào (chỉ có (1) xảy ra hay cả 2 phản ứng đều xảy ra) ta làm như sau:

* Nếu NaI hết, NaBr chưa phản ứng ((1) vừa kết thúc, (2) chưa xảy ra).

$$m_{muối} = m_1 = m_{NaCl}(1) + m_{NaBr}$$

* Nếu NaI , NaBr hết ((2) vừa kết thúc).

$$m_{muối} = m_2 = m_{NaCl}\ (1,2)$$

Lập bảng so sánh giá trị của m so với m_1, m_2 để rút ra những kết luận cần thiết.

NaBr và NaI hết	NaI hết NaBr dư	NaI hết NaBr chưa	NaI dư NaBr chưa
$m = m_2$	$m_2 < m < m_1$	$m = m_1$	$m_1 > m$

m: là khối lượng muối thực tế thu được (bài toán đã cho).

- Sử dụng phương pháp trung bình để xác định tên của hai halogen thuộc hai chu kì liên tiếp.

$$\overline{M} = \frac{x_1M_1 + x_2M_2}{x_1 + x_2}$$

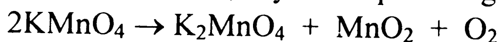
Trong đó: M_1, M_2 lần lượt là khối lượng mol phân tử của hai halogen X_1, X_2

x_1, x_2 lần lượt là số mol của X_1, X_2

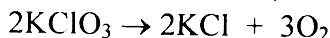
Tính chất: Giả sử $M_1 < M_2 \rightarrow M_1 < \overline{M} < M_2$

Ngoài ra, còn sử dụng phương pháp bảo toàn nguyên tố, phương pháp tăng giảm khối lượng, phương pháp bảo toàn electron, ... để giải nhanh nhiều bài toán.

- Nung hỗn hợp $KClO_3$ và $KMnO_4$ xảy ra hai phản ứng :



$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$



$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$

- Phương pháp iot:

I_2 là chất oxi hoá yếu và I^- là chất khử yếu



$$I_2(\text{rắn}) + 2e \rightleftharpoons 2I^- \qquad E^0 = 0{,}5345V \qquad (1)$$

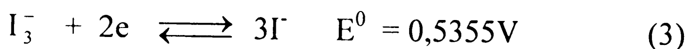
Vì vậy I_2 có thể oxi hoá được các chất khử trung bình (H_2S, H_2SO_3, Sn^{2+}, ...) và ion I^- có thể khử được các chất oxi hoá trung bình trở lên (Fe^{3+}, H_2O_2, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, ...)

I_2 rất ít tan trong nước nhưng tan dễ dàng trong KI do phản ứng tạo phức với ion I^-.



$$I_2\,(dd) + I^- \rightleftharpoons I_3^- \qquad K = 700 \qquad (2)$$

Thế của cặp $I_3^- / 3I^-$ là:



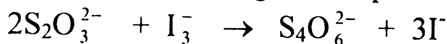
$$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^- \qquad E^0 = 0{,}5355V \qquad (3)$$

Tổ hợp (2), (3) ta được:



$$I_2\,(dd) + I^- \rightleftharpoons 3I^- \qquad E^0 = 0{,}6197V \qquad (4)$$

Phương pháp iot được dùng để định lượng cả các chất oxi hoá và các chất khử. Các chất khử có thể được chuẩn độ trực tiếp bằng iot hoặc cho tác dụng với iot lấy dư và sau đó chuẩn độ lượng dư iot bằng natri thiosunfat $Na_2S_2O_3$. Các chất oxi hoá được định lượng bằng cách cho tác dụng với KI dư trong môi trường axit và sau đó chuẩn độ lượng iot giải phóng ra bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$. Vì vậy trong phương pháp iot, phản ứng quan trọng nhất là phản ứng giữa iot và $Na_2S_2O_3$.

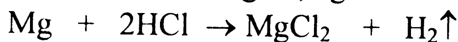


$$2S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3I^-$$

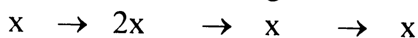
Ví dụ 1. Hỗn hợp X gồm Mg, Al, Fe, Cu trong đó số mol Fe gấp đôi số mol Cu. Lấy 21,4 gam **X** cho tác dụng với dung dịch HCl dư, sau phản ứng hoàn toàn thu được 15,68 lít khí (đktc). Nếu lấy 10,7 gam **X** cho phản ứng hết với khí clo thì sinh ra 39,1 gam muối. Tính % khối lượng Fe và Cu trong hỗn hợp ban đầu.

Giải

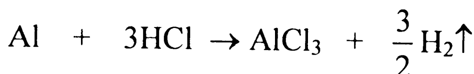
Gọi số mol của Mg, Al, Fe, Cu trong 21,4 gam hỗn hợp lần lượt là x, y, 2z và z.



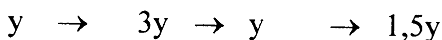
$$Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2\uparrow$$



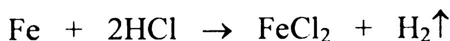
$$x \rightarrow 2x \rightarrow x \rightarrow x$$

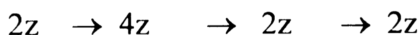


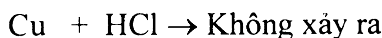
$$Al + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + \frac{3}{2}H_2\uparrow$$



$$y \rightarrow 3y \rightarrow y \rightarrow 1{,}5y$$


$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$

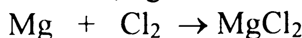

$2z \rightarrow 4z \rightarrow 2z \rightarrow 2z$


$Cu + HCl \rightarrow$ Không xảy ra

$\Rightarrow n_{HCl} = 2n_{H_2} = 1,4\,mol$

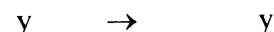
$\Rightarrow m_{Cu} + m_{AlCl_3} + m_{MgCl_2} + m_{FeCl_2} = 21,4 + 1,4.35,5 = 71,1$ (1)

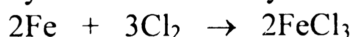
• Để thuận tiện ta cho 21,4 gam X + Cl_2 sinh ra 78,2 gam muối:

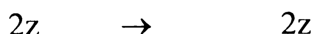

$Mg + Cl_2 \rightarrow MgCl_2$

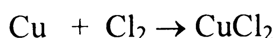

$x \rightarrow x$

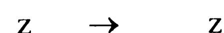

$2Al + 3Cl_2 \rightarrow 2AlCl_3$


$y \rightarrow y$


$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$


$2z \rightarrow 2z$


$Cu + Cl_2 \rightarrow CuCl_2$


$z \rightarrow z$

$\Rightarrow m_{MgCl_2} + m_{AlCl_3} + m_{FeCl_3} + m_{CuCl_2} = 78,2$ (2)

Lấy (2) - (1): $m_{FeCl_3} + m_{CuCl_2} - m_{FeCl_2} - m_{Cu} = 78,2 - 71,1 = 7,1$

$\Rightarrow 35,5.2z + 71z = 7,1 \Rightarrow z = 0,05$ mol

Phần trăm khối lượng mỗi kim loại trong hỗn hợp ban đầu là

$$\%Fe = \frac{0,1.56}{21,4}.100 = 26,17\%;\ \%Cu = \frac{0,05.64}{21,4}.100 = 14,95\%$$

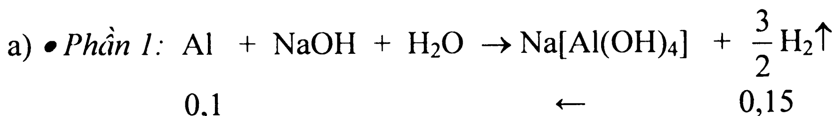
Ví dụ 2. Chia m gam hỗn hợp X gồm Al, Fe thành hai phần bằng nhau. Phần 1 cho tác dụng với dung dịch NaOH dư, sinh ra 3,36 lít H_2 (đktc). Cho phần hai vào 146 gam dung dịch HCl 20%, kết thúc phản ứng thu được dung dịch Y và 6,72 lít H_2 (đktc).

a) Tính m

b) Tính nồng độ phần trăm của các chất trong dung dịch Y.

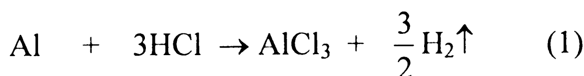
c) Tính thể tích khí Cl_2 (đktc) cần dùng để phản ứng hết với m gam hỗn hợp X.

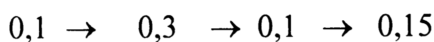
Giải

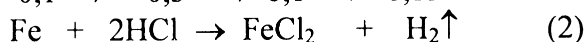

a) • *Phần 1:* $Al + NaOH + H_2O \rightarrow Na[Al(OH)_4] + \frac{3}{2}H_2\uparrow$

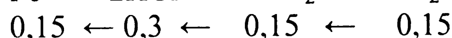
$0,1 \leftarrow 0,15$

• *Phần 2:* $n_{HCl} = \frac{146.20}{36,5.100} = 0,8\,(mol)$


$Al + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + \frac{3}{2}H_2\uparrow$ (1)


$0,1 \rightarrow 0,3 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,15$


$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$ (2)


$0,15 \leftarrow 0,3 \leftarrow 0,15 \leftarrow 0,15$

$\Rightarrow m = 2(27.0,1 + 56.0,15) = 22,2$ gam

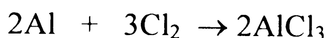
b) n_{HCl} dư = 0,8 - 0,6 = 0,2 (mol) ; $m_{dd\ Y}$ = 11,1 + 146 - 2.0,3 = 156,5 gam

$$C\%_{HCl} = \frac{0,2.36,5.100\%}{156,5} = 4,66\%$$

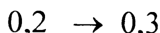
$$C\%_{AlCl_3} = \frac{0,1.133,5.100\%}{156,5} = 8,53\%$$

$$C\%_{FeCl_2} = \frac{0,15.127.100\%}{156,5} = 12,17\%$$

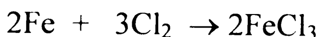
c)



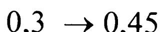
$$2Al + 3Cl_2 \rightarrow 2AlCl_3$$



$$0,2 \rightarrow 0,3$$



$$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$$



$$0,3 \rightarrow 0,45$$

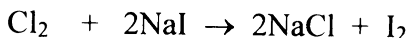
$\Rightarrow V_{Cl_2}$ = 0,75.22,4 = 16,8 lít

Ví dụ 3. Cho 13,5 gam hỗn hợp Cl_2 và Br_2 có tỉ lệ mol 5 : 2 vào dung dịch chứa 36 gam NaI. Cô cạn dung dịch thu sau phản ứng kết thúc, thu được m gam chất rắn. Tính giá trị của m.

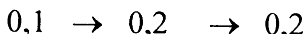
Giải

$n_{Cl_2} = 5.\frac{13,5}{5.71+2.160} = 0,1$ mol; $n_{Br_2} = 2.\frac{13,5}{5.71+2.160} = 0,04$ mol

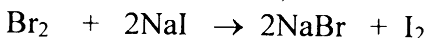
$n_{NaI} = \frac{36}{150} = 0,28$ mol



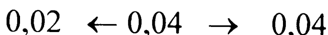
$$Cl_2 + 2NaI \rightarrow 2NaCl + I_2$$



$$0,1 \rightarrow 0,2 \rightarrow 0,2$$



$$Br_2 + 2NaI \rightarrow 2NaBr + I_2$$



$$0,02 \leftarrow 0,04 \rightarrow 0,04$$

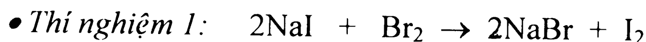
$\Rightarrow m_{rắn} = m_{NaCl} + m_{NaBr}$ = 0,2.58,5 + 103.0,04 = 15,82 gam

Ví dụ 4. Hỗn hợp A gồm 3 muối NaCl, NaBr và NaI.

Thí nghiệm 1: Lấy 5,76 gam A tác dụng với lượng dư dung dịch brom, cô cạn thu được 5,29 gam muối khan.

Thí nghiệm 2: Hòa tan 5,76 gam A vào nước rồi cho một lượng khí clo sục qua dung dịch. Sau một thời gian, cô cạn thì thu được 3,955 gam muối khan, trong đó có 0,05 mol Cl^-. Tính khối lượng của NaBr trong hỗn hợp ban đầu.

Giải

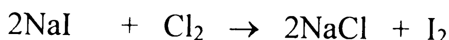


• *Thí nghiệm 1:* $2NaI + Br_2 \rightarrow 2NaBr + I_2$

x   x

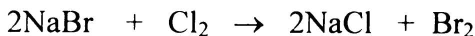
$\rightarrow \Delta m = (127 - 80)x = 5,76 - 5,29 \rightarrow x = 0,01$ mol

• *Thí nghiệm 2:*



$$2NaI + Cl_2 \rightarrow 2NaCl + I_2$$

x_1 x_1


$$2NaBr + Cl_2 \rightarrow 2NaCl + Br_2$$


$$y_1 \qquad\qquad y_1$$

$\rightarrow \Delta m = (127 - 35,5)x_1 + (80 - 35,5)y_1 = 5,76 - 3,955$

$\rightarrow 91,5x_1 + 44,5y_1 = 1,805$

Do $x_1 \leqslant 0,01 \rightarrow 91,5x_1 \leqslant 0,915 < 1,805 \Rightarrow y_1 > 0$ tức là NaI hết, NaBr hết hoặc còn dư $\rightarrow x_1 = x = 0,01$ mol $\Rightarrow y_1 = 0,02$ mol

Gọi z là số mol NaCl trong hỗn hợp ban đầu

$\Rightarrow n_{Cl^-} = x_1 + y_1 + z = 0,05 \Rightarrow z = 0,05 - 0,03 = 0,02$ mol

$\Rightarrow m_{NaBr} = 5,76 - (58,5.0,02 + 150.0,01) = 3,09$ gam

Ví dụ 5. Cho 10,8 gam hỗn hợp X gồm Fe và Mg vào V ml dung dịch HCl 1M, thu được dung dịch Y và 2,8 gam một kim loại không tan. Cho Y tác dụng với dung dịch NaOH dư, kết tủa thu được đem nung trong không khí đến khối lượng không đổi còn lại 12 gam chất rắn khan.

a) Tính V.

b) Tính phần trăm khối lượng mỗi kim loại trong X.

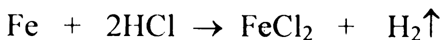
c) Tính thể tích khí Cl_2 (đktc) cần dùng để phản ứng hết với dung dịch Y.

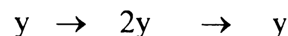
Giải

a) Vì tính khử của Mg > Fe nên Mg phản ứng hết rồi mới đến Fe $\rightarrow$ Kim loại dư là Fe

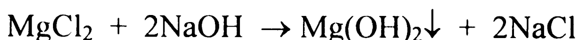

$$Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2\uparrow$$

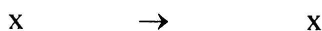

$$x \rightarrow 2x \rightarrow x$$

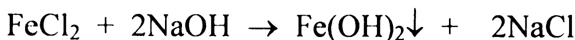

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$

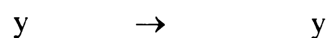

$$y \rightarrow 2y \rightarrow y$$

Y + NaOH dư :

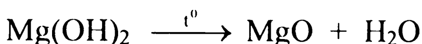

$$MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

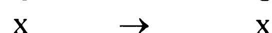

$$x \rightarrow x$$

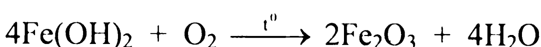

$$FeCl_2 + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$


$$y \rightarrow y$$

Nung kết tủa :


$$Mg(OH)_2 \xrightarrow{t^0} MgO + H_2O$$


$$x \rightarrow x$$


$$4Fe(OH)_2 + O_2 \xrightarrow{t^0} 2Fe_2O_3 + 4H_2O$$


$$y \rightarrow 0,5y$$

$\rightarrow m_{CR} = 40x + 160.0,5y = 12 \rightarrow x + 2y = 0,3$ (1)

Mặt khác :

$$24x + 56y = 10,8 - 2,8 = 8 \qquad (2)$$

Giải hệ (1)(2) ta được :

$$x = y = 0,1 \text{ (mol)}$$

$\rightarrow V = \dfrac{2.0,2}{1}.10^3 = 400$ ml

b) Phần trăm khối lượng các kim loại trong X :

$$\%m_{Al} = \frac{0{,}1.27.100\%}{10{,}8} = 25\%$$

$$\%m_{Fe} = 100\% - 25\% = 75\%$$

c) Y + Cl_2 (dư)



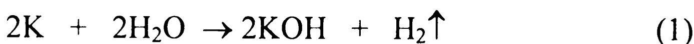
$$2FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$$

$$0{,}1 \rightarrow 0{,}05$$

$$\rightarrow V_{Cl_2} = 0{,}05.22{,}4 = 1{,}12 \text{ lít}$$

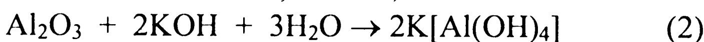
Ví dụ 6. Cho m gam hỗn hợp gồm kim loại K và Al_2O_3 tan hết vào H_2O thu được dung dịch X và 5,6 lít khí (ở đktc). Cho 300 ml dung dịch HCl 1M vào X đến khi phản ứng kết thúc thu được 7,8 gam kết tủa. Tính giá trị của m.

Giải



$$2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2\uparrow \quad (1)$$

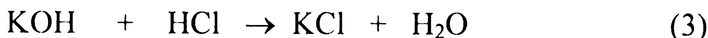
$$0{,}5 \leftarrow 0{,}5 \leftarrow 0{,}25$$



$$Al_2O_3 + 2KOH + 3H_2O \rightarrow 2K[Al(OH)_4] \quad (2)$$

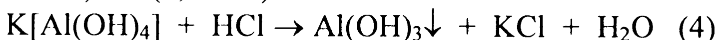
$$x \rightarrow 2x \rightarrow 2x$$

$\Rightarrow n_{KOH}$ còn = (0,5 - 2x) mol



$$KOH + HCl \rightarrow KCl + H_2O \quad (3)$$

$$(0{,}5 - 2x) \rightarrow (0{,}5 - 2x)$$



$$K[Al(OH)_4] + HCl \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + KCl + H_2O \quad (4)$$

$$0{,}1 \leftarrow 0{,}1 \leftarrow 0{,}1$$



$$K[Al(OH)_4] + 4HCl \rightarrow AlCl_3 + KCl + 4H_2O \quad (5)$$

Xét hai trường hợp:

- *Trường hợp 1:* (5) chưa xảy ra

$\Rightarrow n_{HCl} = 0{,}1 + 0{,}5 - 2x = 0{,}3 \Rightarrow x = 0{,}15$ mol

$\Rightarrow m = 39.0{,}5 + 102.0{,}15 = 34{,}8$ gam

- *Trường hợp 2:* (5) xảy ra

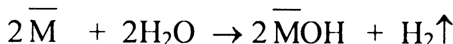
$$n_{K[Al(OH)_4](5)} = (2x - 0{,}1)\text{mol}$$

$\Rightarrow n_{HCl} = 4(0{,}5 - 2x) + 0{,}1 + 2x - 0{,}1 = 0{,}3 \Rightarrow x = 0{,}283$ mol

$\Rightarrow n_{KOH} = 0{,}5\text{mol} < 2n_{Al_2O_3} = 0{,}566\text{mol}$ (loại)

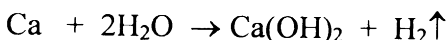
Ví dụ 7. Hỗn hợp X gồm Ca và 2 kim loại kiềm ở 2 chu kì liên tiếp. Lấy 9,1 gam hỗn hợp X tác dụng hết với H_2O thu được dung dịch Y và 7,84 lít khí H_2 (ở đktc). Đem dung dịch Y tác dụng với dung dịch HCl dư thu được dung dịch Z, cô cạn dung dịch Z thì thu được m gam chất rắn khan. Xác định tên kim loại kiềm và tính giá trị m.

Giải



$$2\overline{M} + 2H_2O \rightarrow 2\overline{M}OH + H_2\uparrow$$

$$a \rightarrow a \rightarrow 0{,}5a$$



$$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$

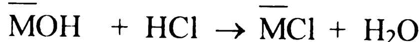


$$b \rightarrow \quad b \rightarrow b$$

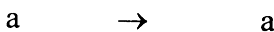
$\Rightarrow n_{H_2} = 0{,}5a + b = 0{,}35 \Rightarrow a + b < 0{,}7$

$\Rightarrow \overline{A} = \dfrac{40b + \overline{M}a}{a+b} < \dfrac{9{,}1}{0{,}7} = 13 \Rightarrow$ X chứa 1 chất có M < 13

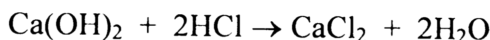
$\Rightarrow$ Chỉ có thể là Li (M = 7) $\Rightarrow$ Chất còn lại là Na (M = 23)



$$\overline{M}OH + HCl \rightarrow \overline{M}Cl + H_2O$$



$$a \rightarrow a$$



$$Ca(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O$$



$$b \rightarrow b$$

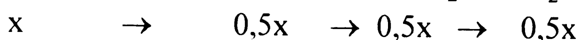
$\Rightarrow m = 9{,}1 + 71.0{,}35 = 33{,}95$ gam

Ví dụ 8. Nhiệt phân 31,6 gam $KMnO_4$ một thời gian thu được 30 gam chất rắn. Lấy toàn bộ lượng chất rắn này tác dụng với dung dịch HCl đặc, nóng, dư thu được khí X. Nếu đem tất cả khí X điều chế clorua vôi thì thu được tối đa bao nhiêu gam clorua vôi (chứa 30% tạp chất)?

Giải



$$2KMnO_4 \xrightarrow{t^0} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$



$$x \rightarrow 0{,}5x \rightarrow 0{,}5x \rightarrow 0{,}5x$$

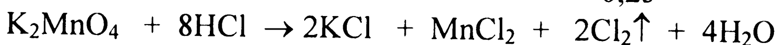
$\Rightarrow \Delta m$ giảm $= 32.0{,}5x = 31{,}6 - 30 \Rightarrow x = 0{,}1$ mol $\Rightarrow n_{KMnO_4}$ còn $= 0{,}2 - 0{,}1 = 0{,}1$ mol



$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2MnCl_2 + 2KCl + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$$



$$0{,}1 \rightarrow 0{,}25$$



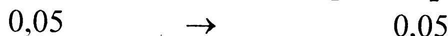
$$K_2MnO_4 + 8HCl \rightarrow 2KCl + MnCl_2 + 2Cl_2\uparrow + 4H_2O$$



$$0{,}05 \rightarrow 0{,}1$$

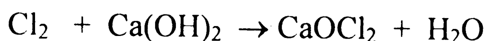


$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 4H_2O$$

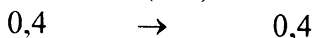


$$0{,}05 \rightarrow 0{,}05$$

$\Rightarrow \sum n_{Cl_2} = 0{,}4$ mol



$$Cl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaOCl_2 + H_2O$$



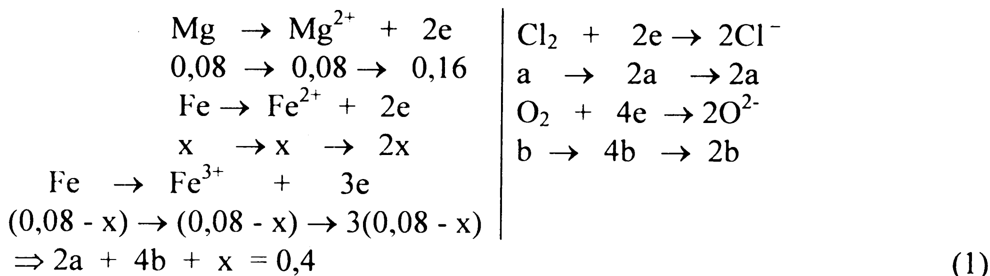
$$0{,}4 \rightarrow 0{,}4$$

$\Rightarrow m_{CaOCl_2}$ (chứa 30% tạp chất) $= \dfrac{0{,}4.127.100}{70} = 72{,}57$ gam

Ví dụ 9. Đốt cháy hỗn hợp kim loại gồm 1,92 gam Mg và 4,48 gam Fe với hỗn hợp khí X gồm clo và oxi, sau phản ứng chỉ thu được hỗn hợp Y gồm các oxit và muối clorua (không còn khí dư). Hòa tan Y bằng một lượng vừa đủ 120 ml dung dịch HCl 2M, thu được dung dịch Z. Cho $AgNO_3$ dư vào dung dịch Z, sau phản ứng hoàn toàn thu được 56,69 gam kết tủa. Tính phần trăm thể tích khí clo trong hỗn hợp X.

Giải

Theo định luật bảo toàn nguyên tố:



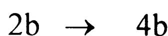
$$\begin{array}{l|l} Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e & Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^- \\ 0{,}08 \rightarrow 0{,}08 \rightarrow 0{,}16 & a \rightarrow 2a \rightarrow 2a \\ Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e & O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-} \\ x \rightarrow x \rightarrow 2x & b \rightarrow 4b \rightarrow 2b \\ Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e & \\ (0{,}08 - x) \rightarrow (0{,}08 - x) \rightarrow 3(0{,}08 - x) & \end{array}$$

$\Rightarrow 2a + 4b + x = 0{,}4$ (1)

Các oxit tác dụng với axit HCl sinh ra muối và nước.



$$2O^{2-} + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$$

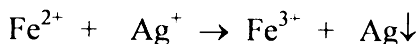


$$2b \rightarrow 4b$$

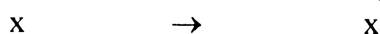
$\Rightarrow n_{HCl} = 4b = 0{,}24 \Rightarrow b = 0{,}06$ mol

(1) $\Rightarrow 2a + x = 0{,}16$ (2)

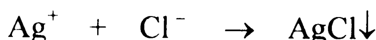
- Dung dịch Z chứa muối $MgCl_2$, $FeCl_2$ và $FeCl_3$ với $\Sigma n_{Cl^-} = (2a + 0{,}24)$ mol



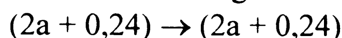
$$Fe^{2+} + Ag^+ \rightarrow Fe^{3+} + Ag\downarrow$$



$$x \rightarrow x$$



$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$



$$(2a + 0{,}24) \rightarrow (2a + 0{,}24)$$

$\Rightarrow m_{\text{kết tủa}} = 108x + 143{,}5(2a + 0{,}24) = 56{,}69$

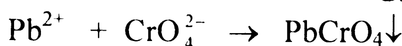
Hay: $108x + 287a = 22{,}25$ (3)

Giải hệ (2)(3): a = 0,07 mol; x = 0,02 mol

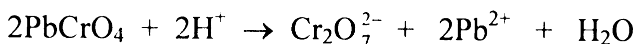
Phần trăm thể tích của Cl_2 trong X là: $\%V_{Cl_2} = \dfrac{0{,}07.100\%}{0{,}07 + 0{,}06} = 53{,}85\%$

Ví dụ 10. Làm kết tủa hoàn toàn chì trong một dung dịch muối chì dưới dạng $PbCrO_4$. Hoà tan kết tủa thu được trong axit khi có KI dư. Chuẩn độ iot giải phóng ra hết 23,50 ml $Na_2S_2O_3$ 0,1025M. Tính số mg của chì có trong dung dịch.

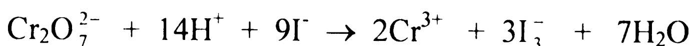
Giải



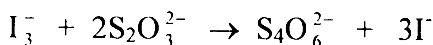
$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4\downarrow$$



$$2PbCrO_4 + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 2Pb^{2+} + H_2O$$



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 9I^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_3^- + 7H_2O$$



$$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3I^-$$

Số mmol $S_2O_3^{2-} = 0{,}1025.23{,}50 = 2{,}40875$

Số mmol $I_3^- = \dfrac{2{,}40875}{2} = 1{,}204375$

Số mmol $Cr_2O_7^{2-} = \dfrac{1{,}204375}{3}$

Số mmol $Pb^{2+} = 2.\dfrac{1{,}204375}{3} = \dfrac{2{,}40875}{3}$

$\Rightarrow$ Số mg Pb $= 207,2.\dfrac{2,40875}{3} = 166,4$ mg Pb

C. BÀI TẬP

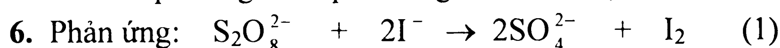
1. Cho m gam hỗn hợp X gồm Fe, Cu tác dụng hết Cl_2, thu được (m + 14,2) gam chất rắn Y. Mặt khác, nếu cho m gam X tác dụng với dung dịch HCl dư, sinh ra 2,24 lít H_2 (đktc).
a) Tính phần trăm khối lượng mỗi kim loại trong X.
b) Hoà tan toàn bộ lượng chất rắn Y ở trên vào nước thu được dung dịch Z. Tính thể tích dung dịch NaOH 1M cần dùng để phản ứng vừa hết với dung dịch Z.

2. Cho 11,1 gam hỗn hợp X gồm kim loại M và Al (tỉ lệ mol tương ứng 3 : 2) vào dung dịch HCl dư, sinh ra 6,72 lít H_2 (đktc).
a) Xác định tên kim loại M.
b) Tính thể tích khí Cl_2 (đktc) cần dùng để tác dụng hết với hỗn hợp X trên.

3. Nhiệt phân 4,385 gam hỗn hợp X gồm $KClO_3$ và $KMnO_4$, thu được O_2 và m gam chất rắn gồm K_2MnO_4, MnO_2 và KCl. Toàn bộ lượng O_2 tác dụng hết với cacbon nóng đỏ, thu được 0,896 lít hỗn hợp khí Y (đktc) có tỉ khối so với H_2 là 16. Tính thành phần % theo khối lượng của $KMnO_4$ trong X.

4. Phương pháp sunfat có thể điều chế được chất nào: HF, HCl, HBr, HI ? Nếu có chất không điều chế được bằng phương pháp này, hãy giải thích tại sao? Viết các phương trình phản ứng và ghi rõ điều kiện (nếu có) để minh hoạ.

5. Trong dãy oxiaxit của clo, axit hipoclorơ là quan trọng nhất. axit hipoclorơ có các tính chất: a) Tính axit rất yếu, yếu hơn axit cacbonic; b) Có tính oxi hoá mãnh liệt; c) Rất dễ bị phân tích khi có ánh sáng mặt trời, khi đun nóng. Hãy viết các phương trình phản ứng để minh hoạ các tính chất đó.



6. Phản ứng: $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$ (1)

được khảo sát bằng thực nghiệm như sau: Trộn dung dịch KI với dung dịch hồ tinh bột, dung dịch $S_2O_3^{2-}$; sau đó thêm dung dịch $S_2O_8^{2-}$ vào dung dịch trên. Các dung dịch đều có nồng độ ban đầu thích hợp.
a) Viết các phương trình phản ứng xảy ra; Tại sao dung dịch từ không màu chuyển sang màu xanh lam?
b) Người ta thu được số liệu sau đây:

Thời gian thí nghiệm(theo giây)	Nồng độ I^- (theo mol . l^{-1})
0	1,000
20	0,752
50	0,400
80	0,010

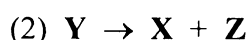
Dùng số liệu đó, hãy tính tốc độ trung bình của phản ứng (1).

7. Thêm 100,00 ml HCl vào hỗn hợp KIO_3 + KI (dư). Chuẩn độ iot giải phóng ra hết 10,50 ml $Na_2S_2O_3$ 0,01054M. Tính nồng độ dung dịch HCl.

8. Hoà tan vào nước 2 gam một mẫu X chứa $Na_2S.9H_2O$ và $Na_2S_2O_3.5H_2O$ và tạp chất trơ rồi pha loãng thành 250 ml dung dịch A. Thêm 25 ml dung dịch iot 0,0525 M vào 25 ml dung dịch A. Axit hoá bằng H_2SO_4 rồi chuẩn độ I_2 dư hết 12,9 ml $Na_2S_2O_3$ 0,101 M. Mặt khác cho $ZnSO_4$ dư vào 50 ml dung dịch A. Lọc bỏ kết tủa. Chuẩn độ dung dịch nước lọc hết 11,5 ml dung dịch iot 0,0101M. Tính phần trăm các chất trong X.

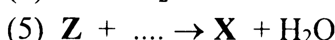
9. Phi kim **X** là chất khí ở nhiệt độ thường, màu vàng lục, mùi hắc. **Y** và **Z** là các oxit của **X** có phần trăm khối lượng oxi tương ứng là 18,39% và 47,41%. Hãy tìm **X**, **Y**, **Z** và hoàn thành các phản ứng sau :


(1) $\mathbf{X} + HgO \rightarrow .... + \mathbf{Y}$


(2) $\mathbf{Y} \rightarrow \mathbf{X} + \mathbf{Z}$


(3) $\mathbf{Y} + H_2O \rightarrow ....$


(4) $\mathbf{Y} + NaOH \rightarrow .... + H_2O$


(5) $\mathbf{Z} + ... \rightarrow \mathbf{X} + H_2O$

10. Nhiệt phân hỗn hợp gồm $CaCO_3$, $MgCO_3$, Na_2CO_3 (tỉ lệ mol tương ứng 1 : 1 : 2). Sau khi kết thúc các phản ứng, thu được khí **X** và chất rắn **Y**. Cho **Y** vào nước dư thu được dung dịch **Z**. Hấp thụ toàn bộ lượng khí **X** ở trên vào **Z** thu được dung dịch $\mathbf{Z_1}$.

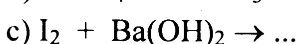
a) Viết phương trình hoá học của các phản ứng đã xảy ra.

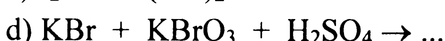
b) Bằng phương pháp hoá học hãy chứng minh sự có mặt của hợp chất natri trong $\mathbf{Z_1}$.

11. Lập phương trình hóa học của các phản ứng sau:


a) $FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow ...$


b) $FeSO_4 + KClO_3 + KOH \rightarrow ...$

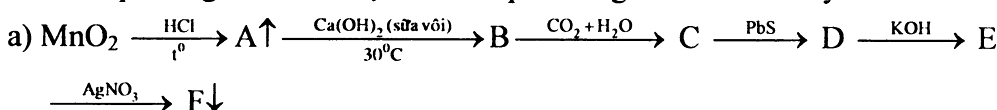

c) $I_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow ...$


d) $KBr + KBrO_3 + H_2SO_4 \rightarrow ...$

12. Khi đun nóng 22,12 gam $KMnO_4$, thu được 21,16 gam hỗn hợp rắn. Tìm thể tích clo cực đại (đktc) có thể thu được khi cho hỗn hợp rắn đó tác dụng với HCl 36,5% (d = 1,18 gam/ml). Tính thể tích của axit bị tiêu hao trong phản ứng đó.

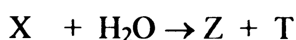
13. Một dung dịch đã được axit hóa, chứa 0,543 gam một muối trong thành phần có natri, clo và oxi. Cho thêm vào đó dung dịch KI cho đến khi ngừng I_2 thoát ra. Khối lượng của I_2 tạo nên là 3,05 gam. Xác định công thức của muối và tìm phần trăm giảm khối lượng của muối rắn khi bị nhiệt phân hoàn toàn.

14. Viết phương trình hóa học của các phản ứng theo sơ đồ chuyển hóa:

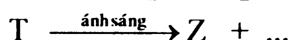

a) $MnO_2 \xrightarrow[t^0]{HCl} A\uparrow \xrightarrow[30^0C]{Ca(OH)_2\,(\text{sữa vôi})} B \xrightarrow{CO_2 + H_2O} C \xrightarrow{PbS} D \xrightarrow{KOH} E \xrightarrow{AgNO_3} F\downarrow$

b)


$X + H_2 \rightarrow Y$


$X + H_2O \rightarrow Z + T$


$X + SO_2 + H_2O \rightarrow Z + ...$

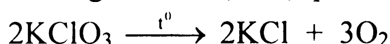

$T \xrightarrow{\text{ánh sáng}} Z + ...$

15. Hỗn hợp A gồm $KClO_3$, $Ca(ClO_3)_2$, $Ca(ClO)_2$, $CaCl_2$ và KCl nặng 83,68 gam. Nhiệt phân hoàn toàn A ta thu được chất rắn B gồm $CaCl_2$, KCl và một thể tích O_2 vừa đủ oxi hóa SO_2 thành SO_3 để điều chế 191,1 gam dung dịch H_2SO_4 80%. Cho chất rắn B tác dụng với 360 ml dung dịch K_2CO_3 0,5M (vừa đủ) thu được kết tủa C và dung dịch D. Lượng KCl trong dung dịch D nhiều gấp $\frac{22}{3}$ lần lượng KCl có trong A.

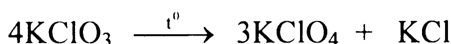
a) Tính khối lượng kết tủa C.

b) Tính phần trăm khối lượng của $KClO_3$ trong A.

16. Nhiệt phân 12,25 gam $KClO_3$ thu được 0,672 lít khí (đktc) và hỗn hợp rắn A. Hòa tan hoàn toàn A trong nước rồi cho tác dụng từ từ với dung dịch $AgNO_3$ dư thu được 4,305 gam kết tủa. Tính phần trăm khối lượng của các chất trong hỗn hợp A, biết rằng $KClO_3$ bị nhiệt phân theo hai phản ứng:



$$2KClO_3 \xrightarrow{t^0} 2KCl + 3O_2$$



$$4KClO_3 \xrightarrow{t^0} 3KClO_4 + KCl$$

17. Hòa tan 43,71 gam hỗn hợp 3 muối: cacbonat, cacbonat axit và clorua của một kim loại kiềm vào một thể tích dung dịch HCl 10,52% (d = 1,05 g/ml) (lấy dư), thu được dung dịch A và 17,6 gam khí B. Chia A làm 2 phần bằng nhau. Phần thứ nhất cho tác dụng với dung dịch $AgNO_3$ (lấy dư) thu được 68,88 gam kết tủa trắng. Phần thứ 2 tác dụng vừa đủ với 125 ml dung dịch KOH 0,8M sau phản ứng cô cạn dung dịch thu được 29,68 gam hỗn hợp muối khan.

a) Xác định tên kim loại kiềm.

b) Tính phần trăm khối lượng mỗi muối trong hỗn hợp ban đầu.

c) Tính thể tích dung dịch HCl đã lấy.

18. Lấy 28,8 hỗn hợp Y gồm Fe và Fe_xO_y hòa tan hết trong dung dịch HCl 2M được 4,48 lít khí ở 273^0C và 1 atm. Cho dung dịch thu được tác dụng với dung dịch NaOH dư. Lọc lấy kết tủa, làm khô và nung đến khối lượng không đổi được 32 gam chất rắn.

a) Tìm % khối lượng của các chất trong hỗn hợp Y.

b) Xác định công thức của oxit sắt.

c) Tính thể tích dung dịch HCl tối thiểu cần lấy để hòa tan.

19. Chia 94,4 gam hỗn hợp X gồm Fe_2O_3, Cu, Ag thành hai phần bằng nhau. Phần 1 cho tác dụng với 800 ml dung dịch HCl 1M, thu được dung dịch Y và chất rắn Z gồm 2 kim loại. Y tác dụng với dung dịch NaOH dư, thu được 27,8 gam kết tủa. Hoà tan phần 2 trong 100 gam dung dịch H_2SO_4 98% đun nóng, thu được dung dịch A có khối lượng tăng 31,2 gam so với khối lượng dung dịch axit ban đầu và V lít SO_2 (sản phẩm khử duy nhất, đktc).

a) Tính khối lượng của chất rắn Z.

b) Tính giá trị của V.

c) Tính nồng độ phần trăm các chất trong dung dịch A.

20. Hỗn hợp X gồm Fe, Cu, Ag. Chia 110,4 gam X thành ba phần bằng nhau. Cho phần 1 phản ứng với Cl_2 dư, thu được m gam chất rắn. Phần 2 cho tác dụng với dung dịch H_2SO_4 loãng, dư thu được 2,24 lít H_2 (đktc). Hoà tan hết phần 3 trong 120 gam dung dịch H_2SO_4 98% đun nóng, thu được dung dịch Y và 8,96 lít SO_2 (đktc).

a) Tính m.

b) Tính nồng độ phần trăm các chất trong dung dịch Y.

21. Chỉ dùng một hóa chất làm thuốc thử, hãy nhận biết các dung dịch riêng biệt:

a) NaCl, $NaHCO_3$, $NaHSO_3$, $AgNO_3$.

b) NaCl, KI, KBr, $Mg(NO_3)_2$, $AgNO_3$.

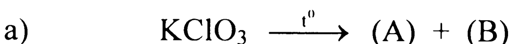
22. Không dùng thêm thuốc thử nào khác hãy nhận biết các dung dịch riêng biệt:

a) HCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $BaCl_2$, NaOH.

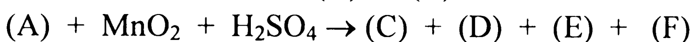
b) $BaCl_2$, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, HCl, NaCl.

23. Viết các phương trình hóa học theo sơ đồ chuyển hóa:

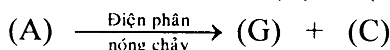
a)



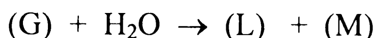
$$KClO_3 \xrightarrow{t^0} (A) + (B)$$



$$(A) + MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow (C) + (D) + (E) + (F)$$



$$(A) \xrightarrow[\text{nóng chảy}]{\text{Điện phân}} (G) + (C)$$

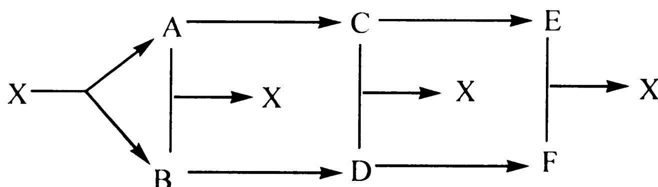


$$(G) + H_2O \rightarrow (L) + (M)$$



$$(C) + (L) \xrightarrow{t^0} KClO_3 + (A) + (F)$$

b)



24. Thêm 10 ml CCl_4 vào 1 lít dung dịch I_2 10^{-3}M. Lắc đều sau đó tách riêng hai pha. Chuẩn độ I_2 trong pha hữu cơ cần 9,48 ml dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,1M.

a) Tính hệ số tách $Q = \dfrac{[I_2]_{CCl_4}}{[I_2]_{H_2O}}$.

b) Hòa tan một ít I_2 vào dung dịch KI 0,45M. Chiết I_2 bằng CCl_4. Lấy 10 ml dung dịch I_2 trong mỗi pha để chuẩn độ bằng $Na_2S_2O_3$ 0,1M. Cần 40,2 ml cho pha nước và 14,4 ml cho pha hữu cơ. Tính hằng số cân bằng của phản ứng trong pha nước.

25. Viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra:

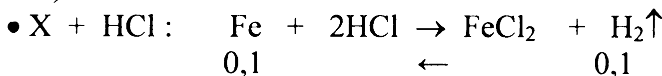
a) Ion I^- trong KI bị oxi hóa bởi $FeCl_3$, O_3; còn I_2 oxi hóa được $Na_2S_2O_3$.

b) Ion Br^- bị oxi hóa bởi H_2SO_4 đặc, BrO_3^- (trong môi trường axit); còn Br_2 lại oxi hóa được P thành axit tương ứng.

26. Cho 3,834 gam một kim loại M vào 360 ml dung dịch HCl, làm khô hỗn hợp sau phản ứng thu được 16,614 gam chất rắn khan. Thêm tiếp 240 ml dung dịch HCl trên vào rồi làm khô hỗn hợp sau phản ứng thì thu được 18,957 gam chất rắn khan. Biết các phản ứng xảy ra hoàn toàn, bỏ qua sự thủy phân của các ion trong dung dịch. Xác định kim loại M.

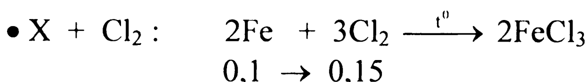
D. HƯỚNG DẪN GIẢI

1. a)



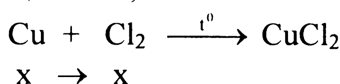
• X + HCl : $Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$

$0,1 \leftarrow 0,1$



• X + Cl_2 : $2Fe + 3Cl_2 \xrightarrow{t^0} 2FeCl_3$

$0,1 \rightarrow 0,15$



$Cu + Cl_2 \xrightarrow{t^0} CuCl_2$

$x \rightarrow x$

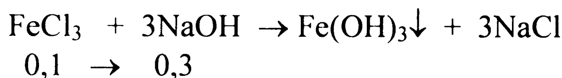
$$\Rightarrow n_{Cl_2} = 0,15 + x = \frac{14,2}{71} = 0,2 \Rightarrow x = 0,05 \text{ (mol)}$$

Phần trăm khối lượng mỗi kim loại trong X là :

$$\%m_{Fe} = \frac{56.0,1.100\%}{56.0,1 + 64.0,05} = 63,63\%$$

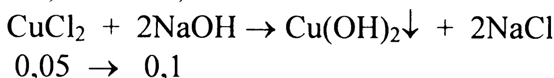
$$\%m_{Cu} = 100\% - 63,63\% = 36,67\%$$

b)



$FeCl_3 + 3NaOH \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NaCl$

$0,1 \rightarrow 0,3$



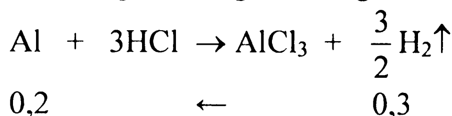
$CuCl_2 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + 2NaCl$

$0,05 \rightarrow 0,1$

$$\Rightarrow V_{dd\ NaOH} = \frac{0,4}{1} = 0,4 \text{ (lít)} = 400 \text{ ml}$$

2. a) Xét hai trường hợp sau :

• *Trường hợp 1:* M không tác dụng với dung dịch HCl



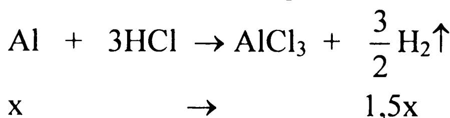
$Al + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + \frac{3}{2}H_2\uparrow$

$0,2 \leftarrow 0,3$

$$\rightarrow m_{Al} = 27.0,2 = 5,4 \text{ gam} \rightarrow m_M = 11,1 - 5,4 = 5,7 \text{ gam}$$

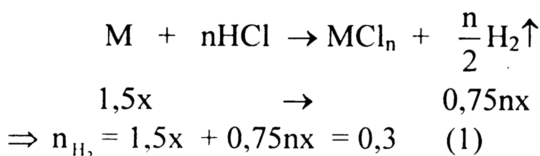
$$\Rightarrow M = \frac{5,7}{0,3} = 19 \text{ (loại)}$$

• *Trường hợp 2:* M tác dụng với dung dịch HCl



$Al + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + \frac{3}{2}H_2\uparrow$

$x \rightarrow 1,5x$



$$M + nHCl \rightarrow MCl_n + \frac{n}{2}H_2\uparrow$$
$$1{,}5x \qquad \rightarrow \qquad 0{,}75nx$$

$\Rightarrow n_{H_2} = 1{,}5x + 0{,}75nx = 0{,}3 \qquad (1)$

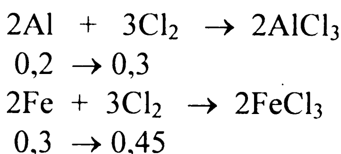
Mặt khác :

$27x + 1{,}5Mx = 11{,}1 \qquad (2)$

Từ (1)(2) suy ra :

$$\frac{27 + 1{,}5M}{1{,}5 + 0{,}75n} = \frac{11{,}1}{0{,}3} \Rightarrow M = 18{,}5n + 19 \Rightarrow n = 2 \text{ và } M = 56 \text{ (Fe)}$$

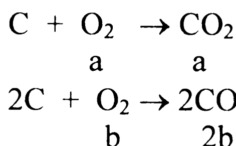
b)



$$2Al + 3Cl_2 \rightarrow 2AlCl_3$$
$$0{,}2 \rightarrow 0{,}3$$
$$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$$
$$0{,}3 \rightarrow 0{,}45$$

$\Rightarrow V_{Cl_2} = 0{,}75.22{,}4 = 16{,}8$ lít

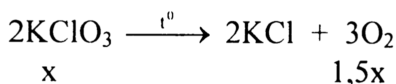
3.



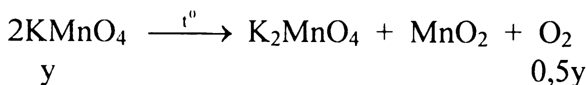
$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$
$$a \qquad a$$
$$2C + O_2 \rightarrow 2CO$$
$$b \qquad 2b$$

Ta có hệ : $\begin{cases} a + 2b = 0{,}04 \\ 44a + 56b = 32.0{,}04 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0{,}01 \\ b = 0{,}015 \end{cases}$

$\Rightarrow \sum n_{O_2} = 0{,}025$ (mol)



$$2KClO_3 \xrightarrow{t^0} 2KCl + 3O_2$$
$$x \qquad\qquad 1{,}5x$$



$$2KMnO_4 \xrightarrow{t^0} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$
$$y \qquad\qquad 0{,}5y$$

Suy ra : $\begin{cases} 1{,}5x + 0{,}5y = 0{,}025 \\ 122{,}5x + 158y = 4{,}385 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0{,}01 \\ y = 0{,}02 \end{cases}$

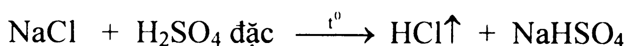
$$\Rightarrow \%n_{KMnO_4} = \frac{158.0{,}02}{4{,}385}.100\% = 72{,}06\%$$

4. Phương pháp sunfat là cho muối halogenua kim loại tác dụng với axit sunfuric đặc, nóng để điều chế hiđrohalogenua dựa vào tính dễ bay hơi của hiđrohalogenua. Phương pháp này chỉ áp dụng để điều chế HF, HCl, không điều chế được HBr và HI vì axit H_2SO_4 là chất oxi hoá mạnh còn HBr và HI trong dung dịch là những chất khử mạnh, do đó áp dụng phương pháp sunfat sẽ không thu được HBr và HI mà thu được Br_2, I_2.

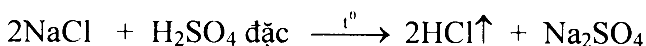
Các phương trình phản ứng:



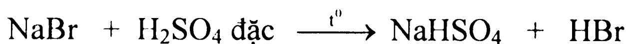
$$CaF_2 + H_2SO_4 \text{ đặc} \xrightarrow{t^0} 2HF\uparrow + CaSO_4$$



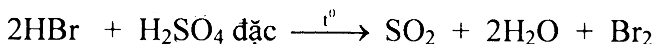
$$NaCl + H_2SO_4 \text{ đặc} \xrightarrow{t^0} HCl\uparrow + NaHSO_4$$



$$2NaCl + H_2SO_4 \text{ đặc} \xrightarrow{t^0} 2HCl\uparrow + Na_2SO_4$$



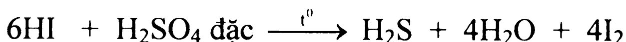
$$NaBr + H_2SO_4 \text{ đặc} \xrightarrow{t^0} NaHSO_4 + HBr$$



$$2HBr + H_2SO_4 \text{ đặc} \xrightarrow{t^0} SO_2 + 2H_2O + Br_2$$



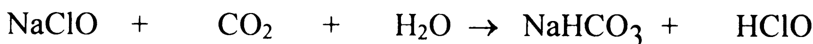
$$NaI + H_2SO_4 \text{ đặc} \xrightarrow{t^0} NaHSO_4 + HI$$



$$6HI + H_2SO_4 \text{ đặc} \xrightarrow{t^0} H_2S + 4H_2O + 4I_2$$

5. Axit hipoclorơ :

- Tính axit rất yếu, yếu hơn axit cacbonic



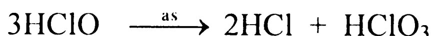
$$NaClO + CO_2 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + HClO$$

- Tính oxi hoá mãnh liệt, đưa chất phản ứng có số oxi hoá cao nhất



$$4HClO + \overset{-2}{PbS} \rightarrow 4HCl + \overset{+6}{PbSO_4}$$

- Dễ bị phân tích: $HClO \xrightarrow{as} HCl + O$



$$3HClO \xrightarrow{as} 2HCl + HClO_3$$

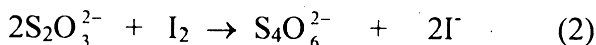
6.

a) Các phương trình phản ứng xảy ra:



$$S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2 \quad (1)$$

I_2 giải phóng ra bị $S_2O_3^{2-}$ khử ngay



$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^- \quad (2)$$

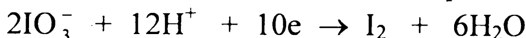
Khi hết $S_2O_3^{2-}$ thì một ít I_2 giải phóng ra từ (1) tác dụng với dung dịch hồ tinh bột làm cho dung dịch xuất hiện màu xanh lam.

b) Ta có: $v = \frac{1}{2}.\frac{\Delta C_{I^-}}{\Delta t}$ (2)

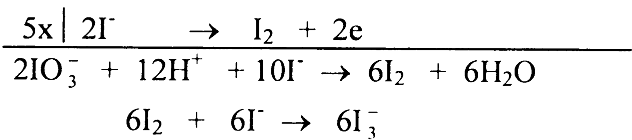
Thay số vào (2):

Δt_1 : 20	ΔC_1 : 0,248	v_1 : $6,2.10^{-3}$
Δt_2 : 50	ΔC_2 : 0,600	v_2 : $6,0.10^{-3}$
Δt_3 : 80	ΔC_3 : 0,990	v_3 : $6,188.10^{-3}$
		$\bar{v} = \frac{(6,2+6,0+6,188).10^{-3}}{3} = 6,129.10^{-3}$ $(mol.l^{-1}.s^{-1})$

7. Phản ứng xảy ra khi cho HCl vào hỗn hợp $KIO_3 + KI$



$$2IO_3^- + 12H^+ + 10e \rightarrow I_2 + 6H_2O$$



$$5\times|\ 2I^- \rightarrow I_2 + 2e$$

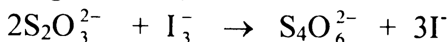
$$2IO_3^- + 12H^+ + 10I^- \rightarrow 6I_2 + 6H_2O$$

$$6I_2 + 6I^- \rightarrow 6I_3^-$$



$$IO_3^- + 6H^+ + 8I^- \rightarrow 3I_3^- + 3H_2O$$

Phản ứng chuẩn độ:



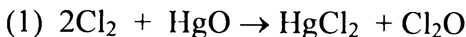
$$2S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3I^-$$

Số mmol H^+ = 2 x số mmol I_3^- = số mmol $S_2O_3^{2-}$ = 0,01054.10,50 = 0,11067

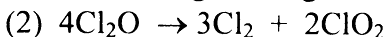
$$\Rightarrow C_{HCl} = \frac{0,11067}{100} = 1,1067.10^{-3}\ M$$

8. Đáp số: $\%Na_2S = 72,36\%$; $\%Na_2S_2O_3 = 14,4\%$

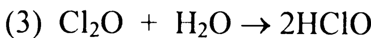
9. X là Cl_2, Y là Cl_2O, Z là ClO_2



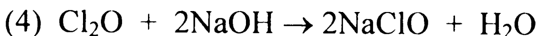
(1) $2Cl_2 + HgO \rightarrow HgCl_2 + Cl_2O$



(2) $4Cl_2O \rightarrow 3Cl_2 + 2ClO_2$



(3) $Cl_2O + H_2O \rightarrow 2HClO$



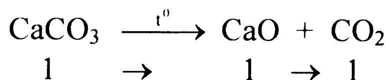
(4) $Cl_2O + 2NaOH \rightarrow 2NaClO + H_2O$



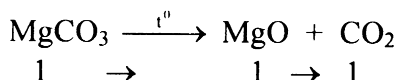
(5) $2ClO_2 + 8HCl \rightarrow 5Cl_2 + 4H_2O$

10.

a) Coi hỗn hợp gồm 1 (mol) $CaCO_3$; 2 (mol) Na_2CO_3 và 1 (mol) $MgCO_3$



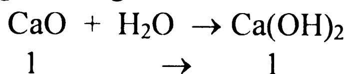
$$CaCO_3 \xrightarrow{t^0} CaO + CO_2$$
$$1 \rightarrow 1 \rightarrow 1$$



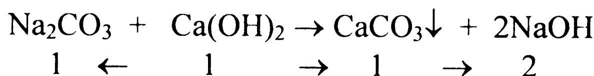
$$MgCO_3 \xrightarrow{t^0} MgO + CO_2$$
$$1 \rightarrow 1 \rightarrow 1$$

Chất rắn Y gồm : Na_2CO_3, CaO và MgO. Khí X là CO_2

- Y + H_2O : MgO không tan

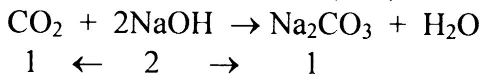


$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$
$$1 \rightarrow 1$$

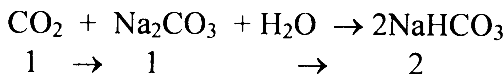


$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaOH$$
$$1 \leftarrow 1 \rightarrow 1 \rightarrow 2$$

Dung dịch Z chứa 2 (mol) NaOH và 1 (mol) Na_2CO_3



$$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$
$$1 \leftarrow 2 \rightarrow 1$$



$$CO_2 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2NaHCO_3$$
$$1 \rightarrow 1 \rightarrow 2$$

Dung dịch Z_1 chứa : 1 (mol) Na_2CO_3 và 2 (mol) $NaHCO_3$

b) Cho Z_1 phản ứng với $CaCl_2$ dư nếu có kết tủa trắng xuất hiện chứng tỏ có Na_2CO_3



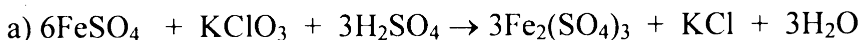
$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaCl$$

Lọc bỏ kết tủa, cho nước lọc tác dụng với dung dịch $Ca(OH)_2$ nếu có kết tủa trắng xuất hiện chứng tỏ có $NaHCO_3$.

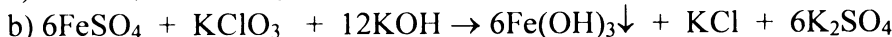


$$Ca(OH)_2 + 2NaHCO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

11.



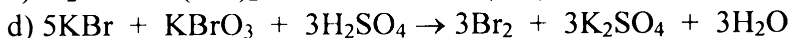
a) $6FeSO_4 + KClO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + KCl + 3H_2O$



b) $6FeSO_4 + KClO_3 + 12KOH \rightarrow 6Fe(OH)_3\downarrow + KCl + 6K_2SO_4$

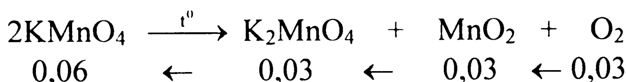


c) $6I_2 + 6Ba(OH)_2 \rightarrow 5BaI_2 + Ba(IO_3)_2 + 6H_2O$



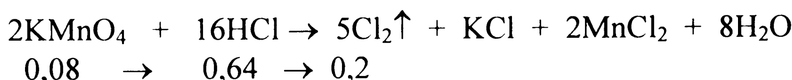
d) $5KBr + KBrO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3Br_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$

12. n_{KMnO_4} ban đầu $= \dfrac{22,12}{158} = 0,14\,mol$; $n_{O_2} = \dfrac{22,12-21,16}{32} = 0,03\,mol$

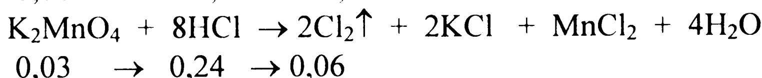


$$2KMnO_4 \xrightarrow{t^0} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$
$$0,06 \leftarrow 0,03 \leftarrow 0,03 \leftarrow 0,03$$

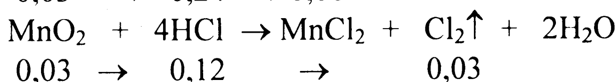
$\Rightarrow n_{KMnO_4}$ còn = 0,14 - 0,06 = 0,08 mol



$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 5Cl_2\uparrow + KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O$$
$$0,08 \rightarrow 0,64 \rightarrow 0,2$$



$$K_2MnO_4 + 8HCl \rightarrow 2Cl_2\uparrow + 2KCl + MnCl_2 + 4H_2O$$
$$0,03 \rightarrow 0,24 \rightarrow 0,06$$



$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$
$$0,03 \rightarrow 0,12 \rightarrow 0,03$$

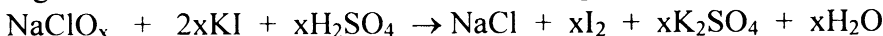
$\Rightarrow n_{Cl_2} = 0,2 + 0,06 + 0,03 = 0,29$ mol $\Rightarrow V_{Cl_2} = 0,29.22,4 = 6,50$ lít

$\Rightarrow n_{HCl} = 0,64 + 0,24 + 0,12 = 1,0\,mol$

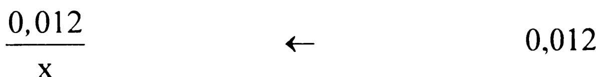
$\Rightarrow V_{dd\,HCl} = \dfrac{m_{dd\,HCl}}{d} = \dfrac{1.36,5.100\%}{36,5\%.1,18} = 84,74\,ml$

13. $n_{I_2} = \dfrac{3,05}{254} = 0,012\,mol$

Đặt công thức của muối chưa biết là $NaClO_x$, trong đó x = 1 ÷ 4.

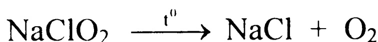


$$NaClO_x + 2xKI + xH_2SO_4 \rightarrow NaCl + xI_2 + xK_2SO_4 + xH_2O$$



$$\frac{0,012}{x} \leftarrow 0,012$$

$\Rightarrow \dfrac{0,543}{23+35,5+16x} = \dfrac{0,012}{x} \Rightarrow x = 2 \Rightarrow$ Muối ban đầu là $NaClO_2$.



$$NaClO_2 \xrightarrow{t^0} NaCl + O_2$$

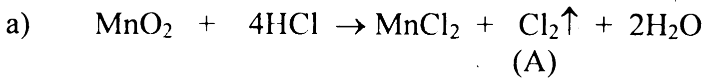
Cứ 1 mol $NaClO_2$ 90,5 gam tạo nên 1 mol NaCl (58,5 gam). Khối lượng gảm 32 gam hay:

$$\frac{32.100\%}{90,5} = 35,4\%$$

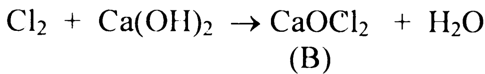
Vậy $NaClO_2$ có khối lượng giảm 35,4%.

14.

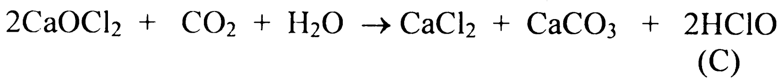
a)



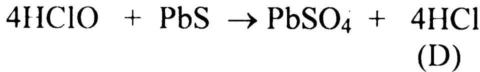
$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$
(A)



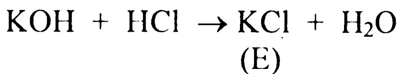
$Cl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaOCl_2 + H_2O$
(B)



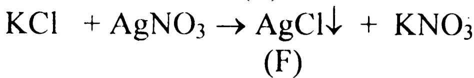
$2CaOCl_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCl_2 + CaCO_3 + 2HClO$
(C)



$4HClO + PbS \rightarrow PbSO_4 + 4HCl$
(D)

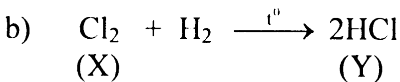


$KOH + HCl \rightarrow KCl + H_2O$
(E)

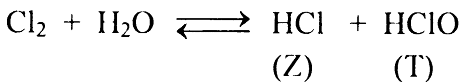


$KCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + KNO_3$
(F)

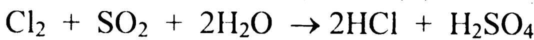
b)



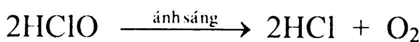
$Cl_2 + H_2 \xrightarrow{t^0} 2HCl$
(X) (Y)



$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$
(Z) (T)



$Cl_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HCl + H_2SO_4$



$2HClO \xrightarrow{\text{ánh sáng}} 2HCl + O_2$

15. Các phương trình phản ứng:



$2KClO_3 \xrightarrow{t^0} 2KCl + 3O_2$ (1)



$Ca(ClO_3)_2 \xrightarrow{t^0} CaCl_2 + 3O_2$ (2)



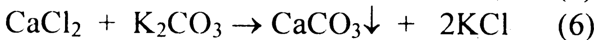
$Ca(ClO)_2 \xrightarrow{t^0} CaCl_2 + O_2$ (3)



$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$ (4)



$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ (5)



$CaCl_2 + K_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2KCl$ (6)

$(4)(5) \Rightarrow n_{SO_2} = n_{H_2SO_4} = \dfrac{191,1.80}{100.98} = 1,56\,mol$

$(4) \Rightarrow n_{O_2} = \dfrac{1}{2}n_{SO_2} = 0,78\,mol$

$(6) \Rightarrow n_{CaCO_3} = n_{K_2CO_3} = n_{CaCl_2} = 0,36.0,5 = 0,18\,mol \Rightarrow m_{CaCO_3} = 100.0,18 = 18\,gam$

b) Gọi x, y là số mol $KClO_3$ và KCl trong hỗn hợp A. Ta có:

$$x + y = \frac{m_A - m_{O_2} - m_{CaCl_2}}{M_{KCl}} = \frac{83,68 - 0,78.32 - 0,18.111}{74,5} = 0,52 \quad (1)$$

Theo đầu bài:

$$x + y + 0,18.2 = \frac{22y}{3} \quad (2)$$

Giải hệ (1)(2) ta được: x = 0,4 mol và y = 0,12 mol

Phần trăm khối lượng $KClO_3$ trong A là

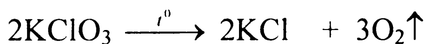
$$\%KClO_3 = \frac{0,4.122,5.100\%}{83,68} = 58,55\%$$

16.



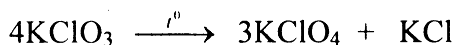
$$KCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + KNO_3$$

$$0,03 \quad \leftarrow \quad \frac{4,305}{143,5} = 0,03$$



$$2KClO_3 \xrightarrow{t^0} 2KCl + 3O_2\uparrow$$

$$0,02 \quad \leftarrow \quad 0,02 \leftarrow 0,03$$



$$4KClO_3 \xrightarrow{t^0} 3KClO_4 + KCl$$

$$0,04 \quad \leftarrow \quad 0,03 \leftarrow (0,03 - 0,02) = 0,01$$

$$\rightarrow n_{KClO_3} \text{ dư} = \frac{12,25}{122,5} - 0,02 - 0,04 = 0,04 \text{ mol}$$

Vậy, chất rắn A chứa: 0,03 mol KCl; 0,03 mol $KClO_4$ và 0,04 mol $KClO_3$ dư

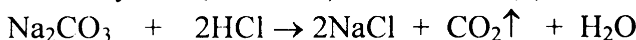
$\rightarrow m_{KCl} = 74,5.0,03 = 2,235$ gam; $m_{KClO_3} = 122,5.0,04 = 4,9$ gam;

$m_{KClO_4} = 138,5.0,03 = 4,155$ gam

17. Đặt MCl là công thức của muối clorua của kim loại kiềm

Gọi 2x, 2y, 2z lần lượt là số mol của Na_2CO_3, $NaHCO_3$ và MCl chứa trong hỗn hợp. Ta có:

$$212x + 168y + 2(M + 35,5)z = 43,71 \quad (1)$$



$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$



$$2x \rightarrow 4x \rightarrow 4x \rightarrow 2x$$



$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

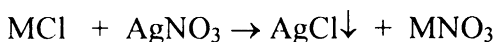


$$2y \rightarrow 2y \rightarrow 2y \rightarrow 2y$$

$$\Rightarrow x + y = \frac{17,6}{2.44} = 0,2 \quad (2)$$

Dung dịch A chứa MCl, NaCl, HCl dư

• $\frac{1}{2}$A + $AgNO_3$:



$$MCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + MNO_3$$



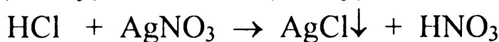
$$z \qquad\qquad z$$



$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$



$$(2x + y) \rightarrow (2x + y)$$



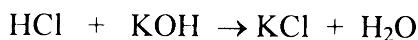
$$HCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$$



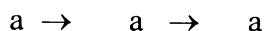
$$a \rightarrow a$$

$$\Rightarrow 2x + y + a + z = \frac{68,88}{143,5} = 0,48 \quad (3)$$

• $\frac{1}{2}A$ + KOH: $n_{KOH} = 0,125.0,8 = 0,1$ mol



$$HCl + KOH \rightarrow KCl + H_2O$$



$$a \rightarrow \quad a \rightarrow \quad a$$

$\Rightarrow$ a = 0,1 mol. Thay a vào (3):

$$2x + y + z = 0,38 \quad (4)$$

$\Rightarrow m_{muối} = m_{KCl} + m_{NaCl} + m_{MCl} = 74,5.0,1 + 58,5(2x + y) + (M + 35,5)z = 29,68$

$\Rightarrow 58,5(2x + y) + (M + 35,5)z = 22,23 \quad (5)$

Giải hệ (1) (2) (4) (5) ta được:

x = 0,15 mol; y = 0,05 mol; z = 0,03 mol; M = 23 (Na)

b) Phần trăm khối lượng của mỗi kim loại trong hỗn hợp đầu:

$$\%Na_2CO_3 = \frac{2.0,15.106.100\%}{43,71} = 72,75\%$$

$$\%NaHCO_3 = \frac{2.0,05.84.100\%}{43,71} = 19,21\%$$

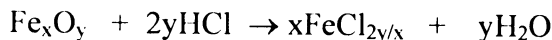
$$\%KCl = 100\% - (72,75\% + 19,21\%) = 8,04\%$$

c) n_{HCl} đã dùng = 4x + 2y = 0,7 mol

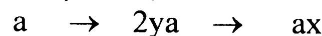
$$\Rightarrow V_{dd\,HCl} = \frac{m_{HCl}.100\%}{C\%.d} = \frac{0,7.36,5.100\%}{10,52\%.1,05} = 231,3 \text{ ml}$$

18.

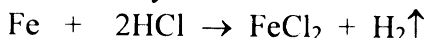
a) $n_{H_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{1.4,48}{0,082(273 + 273)} = 0,1 \text{ mol}$



$$Fe_xO_y + 2yHCl \rightarrow xFeCl_{2y/x} + yH_2O$$



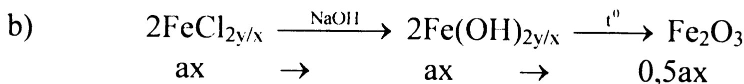
$$a \rightarrow 2ya \rightarrow ax$$



$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$

$$0,1 \leftarrow 0,2 \leftarrow 0,1 \leftarrow 0,1$$

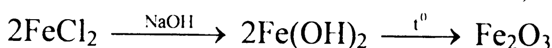
$$\Rightarrow \%Fe = \frac{0,1.56.100\%}{28,8} = 19,44\% \rightarrow \%Fe_xO_y = 100\% - 19,44\% = 80,56\%$$



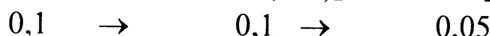
b) $$2FeCl_{2y/x} \xrightarrow{NaOH} 2Fe(OH)_{2y/x} \xrightarrow{t^0} Fe_2O_3$$



$$ax \rightarrow ax \rightarrow 0,5ax$$



$$2FeCl_2 \xrightarrow{NaOH} 2Fe(OH)_2 \xrightarrow{t^0} Fe_2O_3$$



$$0,1 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,05$$

$\Rightarrow 80(ax + 0,05) = 32 \rightarrow ax + 0,1 = 0,4 \Rightarrow ax = 0,3$ mol

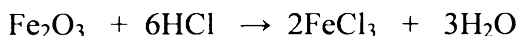
Mặt khác: $m_Y = 56.0,1 + (56x + 16y)a = 28,8 \Rightarrow ay = 0,4$ mol

$$\frac{x}{y} = \frac{0,3}{0,4} = \frac{3}{4} \; (Fe_3O_4)$$

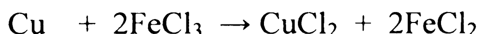
c) $n_{HCl} = 2ay + 0,2 = 2(0,4 + 0,1) = 1 \text{ mol} \Rightarrow V_{dd\,HCl} = \frac{1}{2} = 0,5$ lít = 500 ml

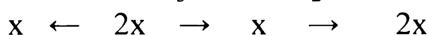
19.

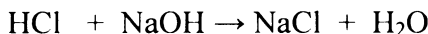
a) Phần 1:

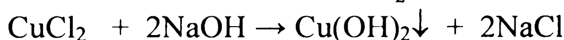

$Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$

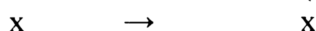

$x \rightarrow 6x \rightarrow 2x$

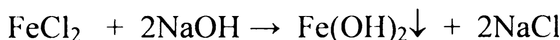

$Cu + 2FeCl_3 \rightarrow CuCl_2 + 2FeCl_2$

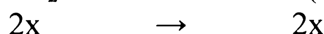

$x \leftarrow 2x \rightarrow x \rightarrow 2x$


$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$


$CuCl_2 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + 2NaCl$


$x \rightarrow x$


$FeCl_2 + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow + 2NaCl$

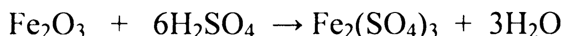

$2x \rightarrow 2x$

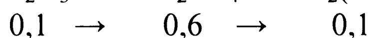
$\Rightarrow m_{\text{kết tủa}} = 98x + 90.2x = 27,8 \Rightarrow x = 0,1$ (mol)

$\Rightarrow m_Z = 47,2 - (160 + 64).0,1 = 24,8$ (gam)

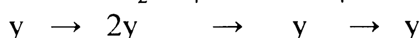
b) $m_{SO_2} = 47,2 - 31,2 = 16 \text{ (gam)} \Rightarrow n_{SO_2} = \dfrac{16}{64} = 0,25 \text{(mol)} \Rightarrow V = 0,25.22,4 = 5,6$ lít

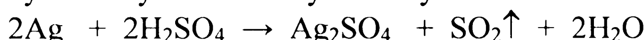
c)


$Fe_2O_3 + 6H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$


$0,1 \rightarrow 0,6 \rightarrow 0,1$


$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$


$y \rightarrow 2y \rightarrow y \rightarrow y$


$2Ag + 2H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$


$z \rightarrow z \rightarrow 0,5z \rightarrow 0,5z$

Ta có hệ: $\begin{cases} 64y + 108z = 47,2 - 160.0,1 \\ y + 0,5z = 0,25 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} y = 0,15 \\ z = 0,2 \end{cases}$

$m_{ddA} = 100 + 31,2 = 131,2$ (gam)

Nồng độ phần trăm các chất trong A là

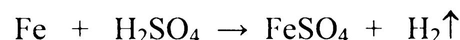
$$C\%_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{400.0,1.100\%}{131,2} = 30,48\%$$

$$C\%_{CuSO_4} = \frac{160.0,15.100\%}{131,2} = 18,29\%$$

$$C\%_{Ag_2SO_4} = \frac{312.0,1.100\%}{131,2} = 23,78\%$$

20. a) Tính m

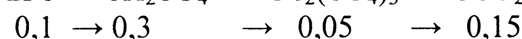
• Phần 2 :


$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$


$0,1 \leftarrow 0,1$

• Phần 3 :

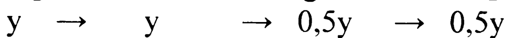

$2Fe + 6H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 4H_2O$


$0,1 \rightarrow 0,3 \rightarrow 0,05 \rightarrow 0,15$


$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$


$x \rightarrow 2x \rightarrow x \rightarrow x$


$2Ag + 2H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

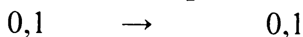

$y \rightarrow y \rightarrow 0,5y \rightarrow 0,5y$

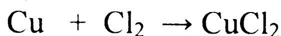
Ta có hệ :

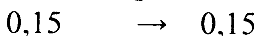
$$\begin{cases} 0,15 + x + 0,5y = 0,4 \\ 56.0,1 + 64x + 108y = \dfrac{110,4}{3} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,15 \\ y = 0,2 \end{cases}$$

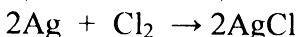
- Phần 1 :

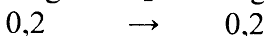

$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$


$0,1 \rightarrow 0,1$


$Cu + Cl_2 \rightarrow CuCl_2$


$0,15 \rightarrow 0,15$


$2Ag + Cl_2 \rightarrow 2AgCl$


$0,2 \rightarrow 0,2$

$\Rightarrow m = 162,5.0,1 + 135.0,15 + 143,5.0,2 = 65,2$ (gam).

b) $n_{H_2SO_4}$ (phản ứng) = 0,3 + 2.0,15 + 0,2 = 0,8 (mol)

$\Rightarrow$ $n_{H_2SO_4}$ (còn) = 1,2 - 0,8 = 0,4 (mol)

m_{ddY} = 36,8 + 120 - 64.0,4 = 131,2 (gam)

$$C\%_{H_2SO_4} = \frac{0,4.98.100\%}{131,2} = 29,87\%$$

$$C\%_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{0,05.400.100\%}{131,2} = 15,24\%$$

$$C\%_{CuSO_4} = \frac{0,15.160.100\%}{131,2} = 18,29\%$$

$$C\%_{Ag_2SO_4} = \frac{0,1.312.100\%}{131,2} = 23,78\%$$

21. a) Dùng dung dịch HCl làm thuốc thử. Nhận ra:

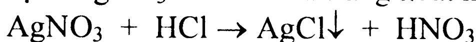
- Dung dịch $NaHCO_3$: Có sủi bọt khí không mùi thoát ra.


$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$

- Dung dịch $NaHSO_3$: Có sủi bọt khí mùi xốc thoát ra.

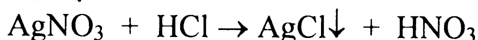

$NaHSO_3 + HCl \rightarrow NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$

- Dung dịch $AgNO_3$: Có kết tủa trắng xuất hiện.


$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$

Dung dịch không hiện tượng gì là NaCl.

b) Dùng dung dịch HCl làm thuốc thử. Nhận ra dung dịch $AgNO_3$ vì có kết tủa trắng xuất hiện.


$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$

Dùng dung dịch $AgNO_3$ làm thuốc thử đối với các dung dịch còn lại nhận ra:

- Dung dịch KI: Vì có kết tủa màu vàng đậm xuất hiện.



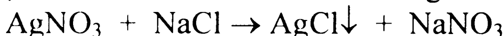
$$KI + AgNO_3 \rightarrow AgI\downarrow + KNO_3$$

- Dung dịch KBr: Vì có kết tủa màu vàng nhạt xuất hiện.



$$KBr + AgNO_3 \rightarrow AgBr\downarrow + KNO_3$$

- Dung dịch NaCl: Vì có kết tủa màu trắng xuất hiện.

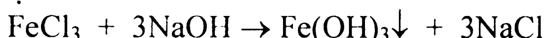


$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

Dung dịch còn lại là $Mg(NO_3)_2$ không hiện tượng gì.

22.

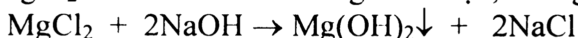
a) Nhận ra dung dịch $FeCl_3$ vì có màu vàng nhạt. Dùng dung dịch $FeCl_3$ làm thuốc thử đối với các dung dịch còn lại. Nhận ra dung dịch NaOH vì có kết tủa màu nâu đỏ xuất hiện.



$$FeCl_3 + 3NaOH \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

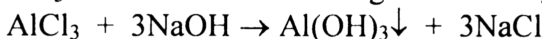
Lấy dung dịch NaOH cho vào 4 dung dịch còn lại. Nhận ra:

- Dung dịch $MgCl_2$: Có kết tủa màu trắng xuất hiện, không tan trong NaOH dư.



$$MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

- Dung dịch $AlCl_3$: Vì có kết tủa màu trắng keo xuất hiện, tan trong NaOH dư.

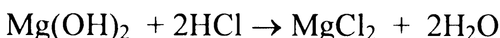


$$AlCl_3 + 3NaOH \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$



$$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4]$$

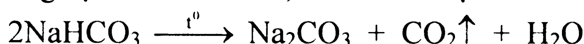
- Dung dịch HCl và $BaCl_2$ không hiện tượng. Dung dịch nào hòa tan kết tủa $Mg(OH)_2$ là dung dịch HCl



$$Mg(OH)_2 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + 2H_2O$$

Dung dịch còn lại là $BaCl_2$.

b) Đun nóng nhẹ dung dịch các mẫu thử, nếu có sủi bọt khí thoát ra $NaHCO_3$.



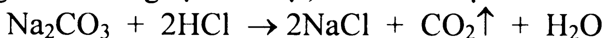
$$2NaHCO_3 \xrightarrow{t^0} Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Dùng dung dịch $NaHCO_3$ làm thuốc thử đối với các dung dịch còn lại. Nhận ra dung dịch HCl vì có khí thoát ra.



$$NaHCO_3 + 2HCl \rightarrow NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

Cho HCl tác dụng với ba dung dịch còn lại, nếu có sủi bọt khí thoát ra là Na_2CO_3.



$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

Lấy Na_2CO_3 cho vào hai dung dịch $BaCl_2$ và NaCl. Nếu có kết tủa trắng xuất hiện thì đó là dung dịch $BaCl_2$.

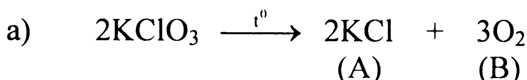


$$Na_2CO_3 + BaCl_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + 2NaCl$$

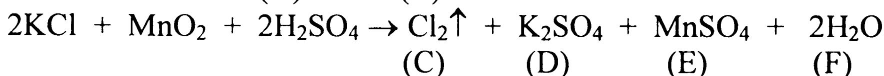
Dung dịch còn NaCl không hiện tượng gì.

23.

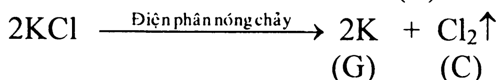
a)



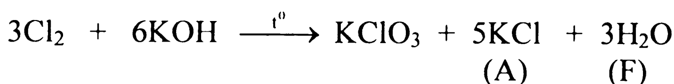
$$2KClO_3 \xrightarrow{t^0} \underset{(A)}{2KCl} + \underset{(B)}{3O_2}$$



$$2KCl + MnO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow \underset{(C)}{Cl_2\uparrow} + \underset{(D)}{K_2SO_4} + \underset{(E)}{MnSO_4} + \underset{(F)}{2H_2O}$$

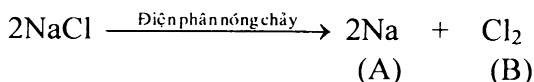


$$2KCl \xrightarrow{\text{Điện phân nóng chảy}} \underset{(G)}{2K} + \underset{(C)}{Cl_2\uparrow}$$

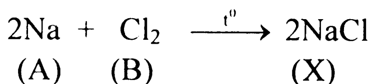


$$3Cl_2 + 6KOH \xrightarrow{t^0} \underset{(A)}{KClO_3} + 5KCl + \underset{(F)}{3H_2O}$$

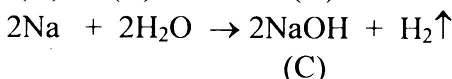
b) Cho X là NaCl



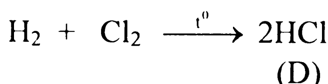
$$2NaCl \xrightarrow{\text{Điện phân nóng chảy}} \underset{(A)}{2Na} + \underset{(B)}{Cl_2}$$



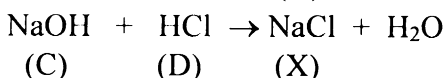
$$\underset{(A)}{2Na} + \underset{(B)}{Cl_2} \xrightarrow{t^0} \underset{(X)}{2NaCl}$$



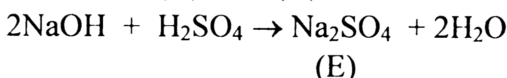
$$2Na + 2H_2O \rightarrow \underset{(C)}{2NaOH} + H_2\uparrow$$



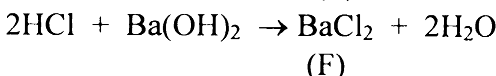
$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{t^0} \underset{(D)}{2HCl}$$



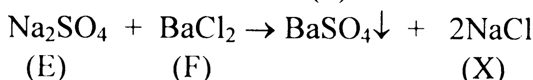
$$\underset{(C)}{NaOH} + \underset{(D)}{HCl} \rightarrow \underset{(X)}{NaCl} + H_2O$$



$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow \underset{(E)}{Na_2SO_4} + 2H_2O$$



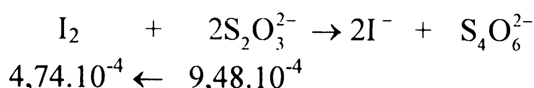
$$2HCl + Ba(OH)_2 \rightarrow \underset{(F)}{BaCl_2} + 2H_2O$$



$$\underset{(E)}{Na_2SO_4} + \underset{(F)}{BaCl_2} \rightarrow BaSO_4\downarrow + \underset{(X)}{2NaCl}$$

24.

a) Trong pha hữu cơ CCl_4:



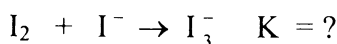
$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$4{,}74.10^{-4} \leftarrow 9{,}48.10^{-4}$$

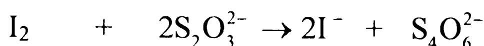
$$\Rightarrow n_{I_2(H_2O)} = 5{,}26.10^{-4} \text{ mol} \Rightarrow C_{I_2(CCl_4)} = 0{,}0474\,M;\ C_{I_2(H_2O)} = 5{,}26.10^{-4}\,M$$

$$\Rightarrow Q = \frac{0{,}0474}{5{,}26.10^{-4}} = 90.$$

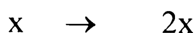
b) Trong pha nước:



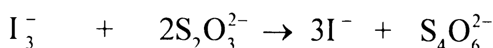
$$I_2 + I^- \rightarrow I_3^- \quad K = ?$$



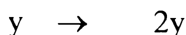
$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$



$$x \rightarrow 2x$$

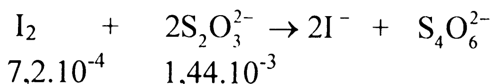


$$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 3I^- + S_4O_6^{2-}$$



$$y \rightarrow 2y$$

Trong pha hữu cơ CCl_4:



$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$7{,}2.10^{-4} \quad 1{,}44.10^{-3}$$

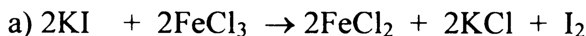
Ta có:

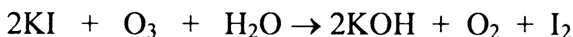
$$Q = \frac{[I_2]_{CCl_4}}{[I_2]_{H_2O}} = 90 \Rightarrow [I_2]_{H_2O} = \frac{7,2.10^{-4}}{90} = 8.10^{-6}M \Rightarrow [I_3^-] = 0,2M$$

Vậy:

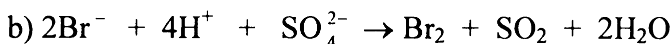
$$K = \frac{2.10^{-3}}{8.10^{-6}.(0,45-0,2)} = 10^3$$

25.

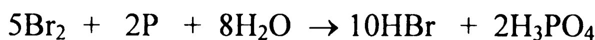

a) $2KI + 2FeCl_3 \rightarrow 2FeCl_2 + 2KCl + I_2$


$2KI + O_3 + H_2O \rightarrow 2KOH + O_2 + I_2$


$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$


b) $2Br^- + 4H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow Br_2 + SO_2 + 2H_2O$


$5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$


$5Br_2 + 2P + 8H_2O \rightarrow 10HBr + 2H_3PO_4$


26. $M + nHCl \rightarrow MCl_n + \frac{n}{2}H_2\uparrow$ (*)

Vì khi thêm HCl vào thì khối lượng chất rắn tăng ⇒ Trong thí nghiệm 1 HCl hết, M còn

$$n_{HCl}\text{(thí nghiệm 1)} = \frac{16,614 - 3,834}{35,5} = 0,36\,mol$$

$$\Rightarrow C_{M\,HCl} = \frac{0,36}{0,36} = 1M$$

$$n_{HCl}\text{(thí nghiệm 2)} = \frac{18,957 - 16,614}{35,5} = 0,066\,mol < 0,24\,mol$$

⇒ M hết, HCl còn

⇒ $\Sigma n_{HCl} = 0,36 + 0,066 = 0,426$ mol

(*) ⇒ $n_M = \frac{0,426}{n} = \frac{3,834}{M} \Rightarrow M = 9n \Rightarrow n = 3$ và $M = 27$ (Al)

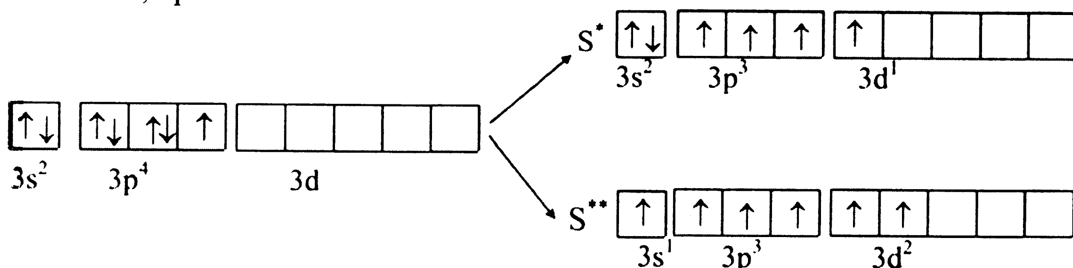
CHUYÊN ĐỀ 10. NHÓM OXI

A. LÍ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. TÍNH CHẤT CỦA OXI VÀ LƯU HUỲNH

1. Cấu hình electron

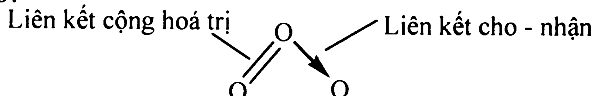
Nguyên tử O có cấu hình electron $1s^2 2s^2 2p^4$, có 2 electron độc thân.
Nguyên tử S có cấu hình electron: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, có 2electron độc thân.
Khác với nguyên tử O, trong nguyên tử S còn phân lớp 3d trống, khi bị kích thích các electron cặp đôi có thể chuyển thành electron độc thân khi nhảy từ mức 3s, 3p lên 3d.



Trong các hợp chất của O (trừ hợp chất với flo và hợp chất peoxit), nguyên tố O có số oxi hoá là -2.
Trong các hợp chất của S với những nguyên tố có độ âm điện nhỏ hơn (kim loại, hiđro, ...), nguyên tố S có số oxi hoá -2. Còn trong các hợp chất cộng hoá trị của S với những nguyên tố có độ âm điện lớn hơn (oxi, clo, ...), nguyên tố S có số oxi hoá +4 hoặc +6.

2. Tính chất vật lí

Oxi tồn tại ở trạng thái phân tử O_2 (O = O). Điều kiện thường là một chất khí không màu, không mùi, hơi nặng hơn không khí. Oxi ít tan trong nước, oxi hóa lỏng khi bị nén ở áp suất cao và nhiệt độ thấp. Oxi lỏng là một chất lỏng màu xanh nhạt, $t^0_S = -183^0C$. Oxi còn tồn tại ở một trạng thái khác là ozon (O_3) có công thức cấu tạo:



Lưu huỳnh là chất rắn màu vàng, nhiệt độ nóng chảy tương đối thấp. Lưu huỳnh không tan trong nước, nhưng tan được trong các dung môi hữu cơ. Khi bị đun nóng lưu huỳnh thành dẻo, màu hơi nâu, sau đó nếu tiếp tục đun nóng mạnh sẽ tạo ra hơi lưu huỳnh có màu nâu sẫm. Lưu huỳnh có hai dạng thù hình : Lưu huỳnh tà

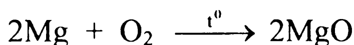
phương (S_α) và lưu huỳnh đơn tà (S_β). Chúng khác nhau về cấu tạo tinh thể và một số tính chất vật lí, nhưng tính chất hoá học giống nhau.

3. Tính chất hóa học

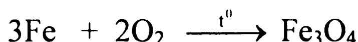
3.1. Oxi

Nguyên tố oxi có độ âm điện lớn (3,44), chỉ đứng sau flo (3,98). Khi tham gia phản ứng, nguyên tử O dễ dàng nhận thêm 2 electron. Do vậy, oxi là nguyên tố phi kim hoạt động, có tính oxi hoá mạnh. Trong các hợp chất (trừ hợp chất với flo và hợp chất peoxit), nguyên tố oxi có số oxi hoá -2.

- Oxi hóa trực tiếp với nhiều kim loại (trừ Pt, Au,..) thành oxit bazơ hoặc oxit lưỡng tính.



$$2Mg + O_2 \xrightarrow{t^0} 2MgO$$



$$3Fe + 2O_2 \xrightarrow{t^0} Fe_3O_4$$

Nếu sắp xếp các kim loại theo dãy:

K Ba Ca Na Mg Al Zn Fe Pb Cu Hg Ag Pt Au

Thì phản ứng diễn ra như sau:

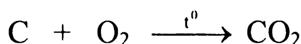
- Các kim loại K, Na cháy tạo thành oxi (như Na_2O, K_2O) khi có lượng O_2 hạn chế, còn nếu dư O_2 thì sẽ tạo thành peoxit (như Na_2O_2, K_2O_2).

- Các kim loại từ Ca, Mg, Al, Zn, Fe cháy tạo thành oxit và khả năng phản ứng với O_2 giảm dần.

- Các kim loại Pb → Hg không cháy nhưng tạo thành một lớp màng oxit trên bề mặt.

- Các kim loại Ag → Au không cháy và không tạo thành lớp oxit trên bề mặt.

- Khi đun nóng oxi hóa được nhiều phi kim (trừ halogen) tạo oxit axit hoặc oxit không tạo muối.



$$C + O_2 \xrightarrow{t^0} CO_2$$



$$H_2 + O_2 \xrightarrow{t^0} H_2O$$

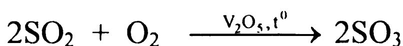


$$S + O_2 \xrightarrow{t^0} SO_2$$

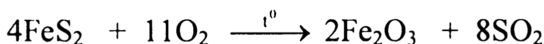
- Oxi hóa với được nhiều hợp chất có tính khử



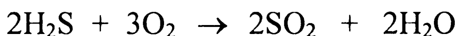
$$2CO + O_2 \xrightarrow{t^0} 2CO_2$$



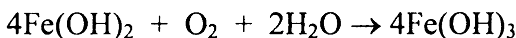
$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{V_2O_5, t^0} 2SO_3$$



$$4FeS_2 + 11O_2 \xrightarrow{t^0} 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$



$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O$$

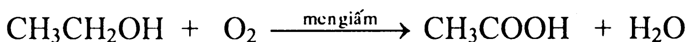


$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

- Oxi hóa hoàn toàn hoặc không hoàn toàn nhiều hợp chất hữu cơ



$$C_2H_5OH + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 3H_2O$$



$$CH_3CH_2OH + O_2 \xrightarrow{\text{men giấm}} CH_3COOH + H_2O$$

3.2. Lưu huỳnh

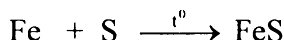
- Đơn chất lưu huỳnh (số oxi hóa = 0) có số oxi hóa trung gian giữa - 2 và +6. Khi tham gia phản ứng hóa học, nó thể hiện tính oxi hóa hoặc tính khử.
- Lưu huỳnh thể hiện tính oxi hóa yếu hơn oxi nhưng tính khử mạnh hơn oxi.

3.2.1. Tính oxi hóa:

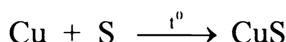


$$S + 2e \rightarrow S^{-2}$$

- Tác dụng với nhiều kim loại (trừ Au, Pt) khi đun nóng tạo muối sunfua.



$$Fe + S \xrightarrow{t^0} FeS$$



$$Cu + S \xrightarrow{t^0} CuS$$

Đặc biệt lưu huỳnh tác dụng với thủy ngân ngay ở nhiệt độ thường.



$$Hg + S \rightarrow HgS$$

Người ta lợi dụng tính chất này để khử Hg kim loại bị rơi vãi dưới dạng những hạt rất nhỏ bằng cách rắc bột S.

- Tác dụng với hầu hết các phi kim (trừ N_2 và I_2) và hợp chất có tính khử:



$$S + H_2 \xrightarrow{t^0} H_2S \text{ (mùi trứng thối)}$$



$$C + 2S \xrightarrow{t^0} CS_2$$

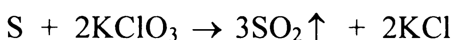
3.2.2. Tính khử



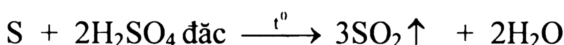
$$S + O_2 \xrightarrow{t^0} SO_2$$



$$S + 3F_2 \xrightarrow{t^0} SF_6$$



$$S + 2KClO_3 \rightarrow 3SO_2\uparrow + 2KCl$$



$$S + 2H_2SO_4 \text{ đặc} \xrightarrow{t^0} 3SO_2\uparrow + 2H_2O$$



$$S + 6HNO_3 \text{ đặc} \xrightarrow{t^0} H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Lưu ý: Các dung dịch: H_2SO_4 loãng, HCl, HNO_3 loãng nguội, H_2SO_4 đặc, nguội không tác dụng với lưu huỳnh.

3.2.3. Tính tự oxi hóa - khử



$$3S + 6NaOH \xrightarrow{t^0} 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$$

4. Điều chế

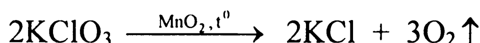
4.1. Điều chế oxi

a) Trong phòng thí nghiệm

Nhiệt phân các hợp chất chứa oxi, kém bền với nhiệt như $KMnO_4$, $KClO_3$, H_2O_2, ...

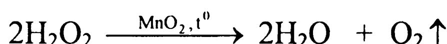


$$2KMnO_4 \xrightarrow{t^0} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$



$$2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2, t^0} 2KCl + 3O_2\uparrow$$

Hoặc:



$$2H_2O_2 \xrightarrow{MnO_2, t^0} 2H_2O + O_2\uparrow$$



$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5O_2\uparrow + 8H_2O$$

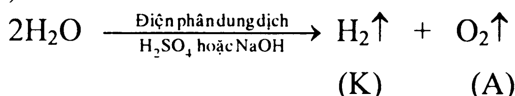
b) Trong công nghiệp

• Từ không khí

Không khí sau khi đã loại bỏ CO_2, bụi và hơi H_2O, được hóa lỏng. Chưng cất phân đoạn không khí lỏng, thu được khí oxi ở - 183^0C.

• Từ nước

Điện phân nước (có hòa tan chất điện li như H_2SO_4 hoặc NaOH để tăng tính dẫn điện của nước).

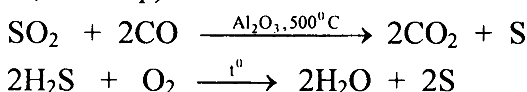


$$2H_2O \xrightarrow[H_2SO_4 \text{ hoặc NaOH}]{\text{Điện phân dung dịch}} \underset{(K)}{H_2\uparrow} + \underset{(A)}{O_2\uparrow}$$

4.2. Điều chế lưu huỳnh

• Từ các mỏ lưu huỳnh tự do, dùng hơi nước nấu nóng quá $119,3^0C$ để tách khỏi đất đá.

• Thu hồi cặn bã công nghiệp: Khí SO_2 (khói nhà máy luyện Cu, Pb, Zn), khí H_2S (khói lò than cốc, khí thắp).



$$SO_2 + 2CO \xrightarrow{Al_2O_3, 500^0C} 2CO_2 + S$$

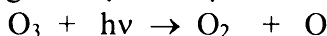
$$2H_2S + O_2 \xrightarrow{t^0} 2H_2O + 2S$$

II. TÍNH CHẤT CÁC HỢP CHẤT CỦA OXI VÀ LƯU HUỲNH

1. Ozon và hiđropeoxit

1.1. Ozon

Có tính oxi hóa rất mạnh và mạnh hơn O_2 do phân tử kém bền dễ phân hủy cho oxi nguyên tử hoạt động hóa học rất mạnh.

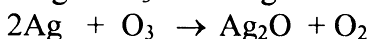


$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$$

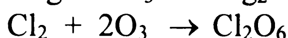
• O_3 oxi hóa hầu hết các kim loại (trừ Pt, Au), phi kim và hợp chất vô cơ có tính khử, các hợp chất hữu cơ.



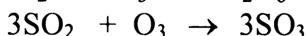
$$3Mg + O_3 \rightarrow 3MgO$$



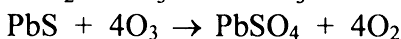
$$2Ag + O_3 \rightarrow Ag_2O + O_2$$



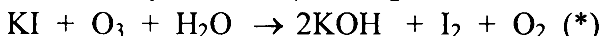
$$Cl_2 + 2O_3 \rightarrow Cl_2O_6$$



$$3SO_2 + O_3 \rightarrow 3SO_3$$



$$PbS + 4O_3 \rightarrow PbSO_4 + 4O_2$$



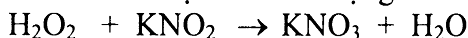
$$KI + O_3 + H_2O \rightarrow 2KOH + I_2 + O_2 \ (*)$$

Ở điều kiện thường O_2 không phản ứng với Ag, PbS, dung dịch KI. Dùng phản ứng (*) để nhận biết O_3 bằng giấy tẩm hồ tinh bột không màu ⇒ hóa xanh (có I_2)

1.2. Hiđro peoxit (nước oxi già)

Số oxi hóa của nguyên tố oxi trong H_2O_2 là - 1, là số oxi hóa trung gian. Vì vậy, H_2O_2 vừa có tính oxi hóa vừa có tính khử

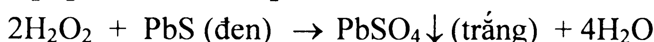
• H_2O_2 có tính oxi hóa mạnh khi tác dụng với chất khử



$$H_2O_2 + KNO_2 \rightarrow KNO_3 + H_2O$$



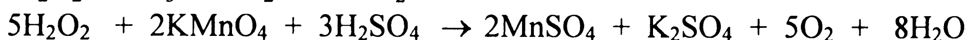
$$H_2O_2 + 2KI \rightarrow I_2 + 2KOH$$



$$2H_2O_2 + PbS \text{ (đen)} \rightarrow PbSO_4\downarrow \text{ (trắng)} + 4H_2O$$

- H_2O_2 có tính khử yếu, tác dụng với chất oxi hóa mạnh


$$H_2O_2 + O_3 \rightarrow H_2O + 2O_2$$


$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5O_2 + 8H_2O$$

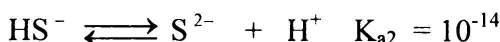
(Phản ứng này dùng để định lượng H_2O_2)

2. Hiđrosunfua và muối sunfua (S^{2-})

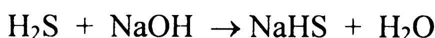
2.1. Hiđrosunfua H_2S

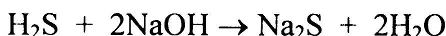
- Chất khí mùi trứng thối, độc, ít tan trong nước, thể hiện tính axit yếu (axit sunfuhiđric H_2S).


$$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+ \quad K_{a1} = 6.10^{-8}$$

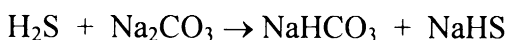

$$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+ \quad K_{a2} = 10^{-14}$$

H_2S tác dụng với dung dịch kiềm tạo thành muối trung hòa hoặc muối axit. Thí dụ:


$$H_2S + NaOH \rightarrow NaHS + H_2O$$

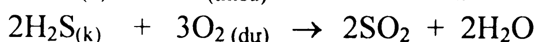

$$H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S + 2H_2O$$

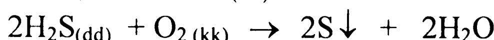
Đặc biệt H_2S tác dụng với các dung dịch muối cacbonat kim loại kiềm chỉ tạo ra muối hiđrocacbonat:


$$H_2S + Na_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3 + NaHS$$

- Thể hiện tính khử mạnh

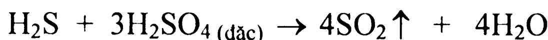

$$2H_2S_{(k)} + O_{2\,(thiếu)} \rightarrow 2S + 2H_2O$$

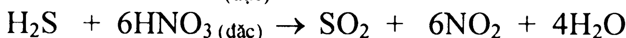

$$2H_2S_{(k)} + 3O_{2\,(dư)} \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O$$

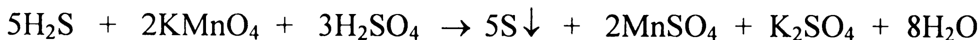

$$2H_2S_{(dd)} + O_{2\,(kk)} \rightarrow 2S\downarrow + 2H_2O$$

Tác dụng với hầu hết các chất oxi hóa như SO_2, H_2SO_4 đặc, HNO_3, dung dịch $KMnO_4$, CuO, …

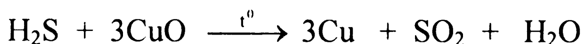

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$$

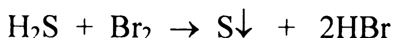

$$H_2S + 3H_2SO_{4\,(đặc)} \rightarrow 4SO_2\uparrow + 4H_2O$$


$$H_2S + 6HNO_{3\,(đặc)} \rightarrow SO_2 + 6NO_2 + 4H_2O$$


$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5S\downarrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

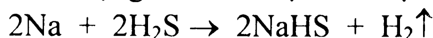

$$3H_2S + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3S\downarrow + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$


$$H_2S + 3CuO \xrightarrow{t^0} 3Cu + SO_2 + H_2O$$

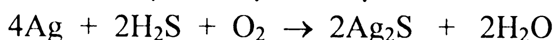

$$H_2S + Br_2 \rightarrow S\downarrow + 2HBr$$


$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 8HCl$$

Lưu ý: Hiđrosunfua tác dụng với kim loại kiềm tạo thành muối axit:

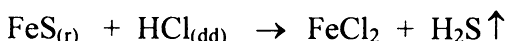

$$2Na + 2H_2S \rightarrow 2NaHS + H_2\uparrow$$

Còn với các kim loại khác thì tạo thành muối sunfua. Đặc biệt H_2S khan không tác dụng với Cu, Ag, Hg, nhưng khi có mặt hơi nước thì lại tác dụng khá nhanh làm cho bề mặt của kim loại xám lại. Thí dụ:

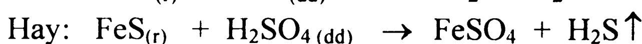

$$4Ag + 2H_2S + O_2 \rightarrow 2Ag_2S + 2H_2O$$

(màu đen)

- Điều chế:



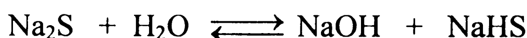
$$FeS_{(r)} + HCl_{(dd)} \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$$



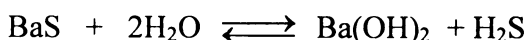
Hay: $$FeS_{(r)} + H_2SO_{4\,(dd)} \rightarrow FeSO_4 + H_2S\uparrow$$

2.2. Muối sunfua S^{2-}

- Muối sunfua của các kim loại nhóm IA, IIA (trừ Be) tan trong nước còn lại không tan trong nước.
- Muối sunfua (S^{2-}) và hiđrosunfua (HS^-) tan được trong nước đều bị thủy phân

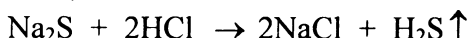


$$Na_2S + H_2O \rightleftharpoons NaOH + NaHS$$

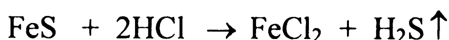


$$BaS + 2H_2O \rightleftharpoons Ba(OH)_2 + H_2S$$

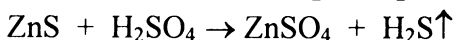
- Một số muối sunfua có màu đặc trưng: ZnS (trắng), MnS (hồng), CdS (vàng), CuS, FeS, Ag_2S, PbS, HgS ... màu đen.
- Muối sunfua là muối của axit yếu nên dễ tan trong dung dịch axit mạnh như HCl, H_2SO_4 loãng sinh ra khí H_2S (trừ muối sunfua của một số kim loại nặng như PbS, CuS, HgS, Ag_2S, ...).



$$Na_2S + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2S\uparrow$$



$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

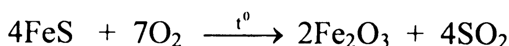


$$ZnS + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2S\uparrow$$

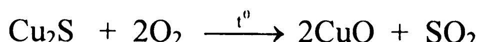


$$CuS + H_2SO_4 \text{ loãng} \rightarrow \text{Không xảy ra}$$

- Tất cả các muối sunfua đều có tính khử mạnh. Khi nung ngoài không khí sẽ cho ta oxit có số oxi hóa tối đa và khí SO_2:

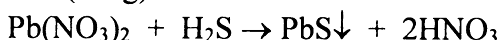


$$4FeS + 7O_2 \xrightarrow{t^0} 2Fe_2O_3 + 4SO_2$$

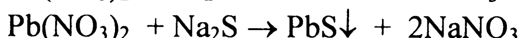


$$Cu_2S + 2O_2 \xrightarrow{t^0} 2CuO + SO_2$$

- Thuốc thử của H_2S và muối sunfua tan là dung dịch Pb^{2+} hay Cd^{2+} vì dễ nhận ra kết tủa PbS (đen) và CdS (vàng)



$$Pb(NO_3)_2 + H_2S \rightarrow PbS\downarrow + 2HNO_3$$



$$Pb(NO_3)_2 + Na_2S \rightarrow PbS\downarrow + 2NaNO_3$$

3. Lưu huỳnh đioxit SO_2 và lưu huỳnh trioxit SO_3

3.1. Lưu huỳnh đioxit hay anhiđrit sunfurơ hay lưu huỳnh (IV) oxit SO_2

- Công thức cấu tạo:



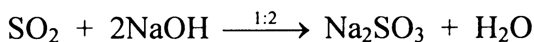
- SO_2 là chất khí không màu, mùi hắc, nặng hơn 2 lần không khí, dễ hóa lỏng ($t^0_s = -10^0C$) và dễ hóa rắn ($t^0_{nc} = -75^0C$), tan nhiều trong nước tạo thành dung dịch axit sunfurơ (H_2SO_3)



$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

Axit H_2SO_3 là một axit yếu với $K_1 = 2.10^{-2}$ và $K_2 = 6.10^{-8}$.

• SO_2 là oxit axit tác dụng được với oxit bazơ, bazơ kiềm tạo ra muối và nước. Khi tác dụng với bazơ kiềm sản phẩm có thể là muối trung hòa, muối axit hoặc cả hai muối tùy thuộc vào tỉ lệ mol. Thí dụ :



$$SO_2 + 2NaOH \xrightarrow{1:2} Na_2SO_3 + H_2O$$



$$SO_2 + NaOH \xrightarrow{1:1} NaHSO_3$$

Nguyên tắc:

+) Dư bazơ ⇒ muối trung hòa tức sunfit.

+) Dư SO_2 ⇒ muối axit tức hiđrosunfit (bisunfit).

+) Sản phẩm hai muối ⇒ cả SO_2 và bazơ đều hết.

Chỉ có sunfit của kim loại kiềm là tan, sunfit của các kim loại khác thực tế không tan; hiđrosunfit kim loại kiềm tách được ở dạng tự do, các hiđrosunfit của kim loại khác chỉ tồn tại trong dung dịch.

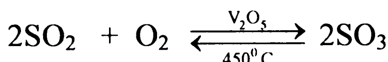
Điểm đặc biệt là dung dịch nóng của Na_2SO_3 hòa tan bột lưu huỳnh thành natri thiosunfat.



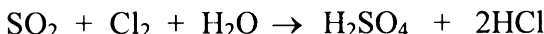
$$Na_2SO_3 + S \xrightarrow{t^0} Na_2S_2O_3$$

• Do số oxi hóa của nguyên tố lưu huỳnh trong phân tử SO_2 là + 4 (trung gian) nên SO_2 thể hiện:

- Tính khử mạnh (chủ yếu) chỉ kém H_2, H_2S.



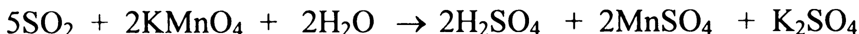
$$2SO_2 + O_2 \underset{450^0C}{\overset{V_2O_5}{\rightleftharpoons}} 2SO_3$$



$$SO_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HCl$$

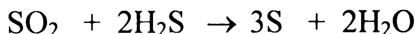


$$SO_2 + Br_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$$

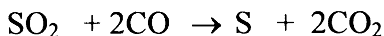


$$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4$$

- Tính oxi hóa yếu: Chỉ thể hiện khi tác dụng với chất khử mạnh như H_2S, CO, HI:



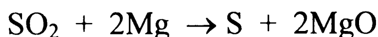
$$SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3S + 2H_2O$$



$$SO_2 + 2CO \rightarrow S + 2CO_2$$



$$SO_2 + 4HI \rightarrow S + 2I_2 + 2H_2O$$



$$SO_2 + 2Mg \rightarrow S + 2MgO$$

• Điều chế SO_2

- Trong phòng thí nghiệm:

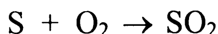


$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

Thu khí SO_2 vào bình bằng phương pháp đẩy không khí. Để làm khô khí SO_2, người ta cho khí này (lẫn hơi nước) đi qua bình đựng H_2SO_4 đặc.

- Trong công nghiệp:

+) Đốt cháy lưu huỳnh:



$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

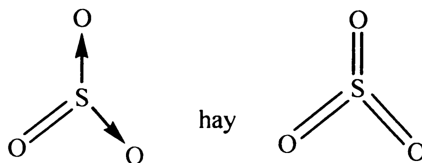
+) Đốt quặng sunfua kim loại, như pirit sắt (FeS_2):



$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow$$

3.2. Lưu huỳnh trioxit hay lưu huỳnh (VI) oxit hay anhiđritunfuric SO_3

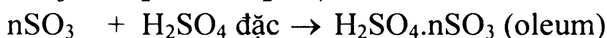
- Công thức cấu tạo:



- Ở điều kiện thường SO_3 là chất lỏng không màu (nóng chảy ở 17^0C, sôi ở 45^0C). SO_3 tan vô hạn trong nước và trong axit sunfuric.

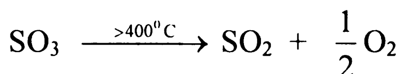


$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$



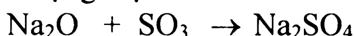
$$nSO_3 + H_2SO_4 \text{ đặc} \rightarrow H_2SO_4.nSO_3 \text{ (oleum)}$$

- Phân tử kém bền, tự phân hủy ở trên 400^0C, là chất oxi hóa mạnh vì nguyên tử S có số oxi hóa cao nhất +6:



$$SO_3 \xrightarrow{>400^0C} SO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

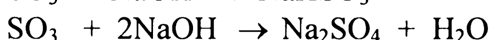
- SO_3 là oxit axit, tác dụng mạnh với các oxit bazơ và bazơ tạo thành muối sunfat.



$$Na_2O + SO_3 \rightarrow Na_2SO_4$$



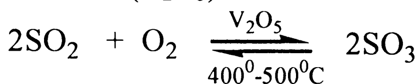
$$SO_3 + NaOH \rightarrow NaHSO_3$$



$$SO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

- Điều chế SO_3

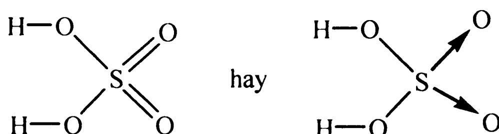
Trong công nghiệp, SO_3 được điều chế bằng cách oxi hóa SO_2 ở nhiệt độ cao (450^0C - 500^0C) có chất xúc tác (V_2O_5).



$$2SO_2 + O_2 \underset{400^0\text{-}500^0C}{\overset{V_2O_5}{\rightleftharpoons}} 2SO_3$$

4. Axit sunfuric

- Công thức cấu tạo:



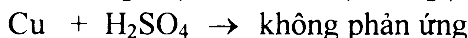
Trong hợp chất H_2SO_4, nguyên tố S có số oxi hoá cực đại là +6.

- H_2SO_4 là chất lỏng không màu, sánh như dầu, không bay hơi, nặng gần gấp hai lần nước (H_2SO_4 98% có D = 1,84 g/cm^3). H_2SO_4 đặc rất dễ hút ẩm, tính chất này được dùng để làm khô khí ẩm.
- H_2SO_4 đặc tan trong nước, tạo thành những hiđrat $H_2SO_4.nH_2O$ và toả một lượng nhiệt lớn. Nếu rót nước vào axit H_2SO_4 đặc, nước sôi đột ngột kéo theo những giọt axit sunfuric bắn ra xung quanh gây nguy hiểm. Vì vậy muốn pha loãng axit sunfuric đặc, người ta phải rót từ từ axit vào nước và khuấy nhẹ bằng đũa thuỷ tinh, tuyệt đối không làm ngược lại.
- H_2SO_4 loãng thể hiện đầy đủ tính chất chung của axit :

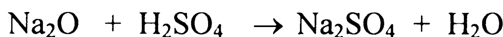
- Đổi màu quỳ tím thành đỏ.

- Tác dụng với kim loại hoạt động (đứng trước H), giải phóng H_2

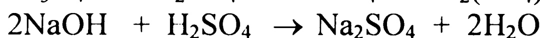

$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$


$Cu + H_2SO_4 \rightarrow$ không phản ứng

- Tác dụng với oxit bazơ và bazơ


$Na_2O + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$

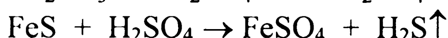

$Fe_3O_4 + 4H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$


$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$


$(NaOH + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + H_2O)$

- Tác dụng với muối của những axit yếu

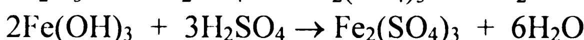

$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$


$FeS + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2S\uparrow$

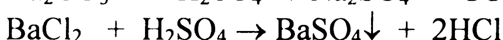
- H_2SO_4 đặc có một số tính chất hóa học đặc trưng sau:

- *Tính axit mạnh* : Thể hiện khi gặp chất không có tính khử

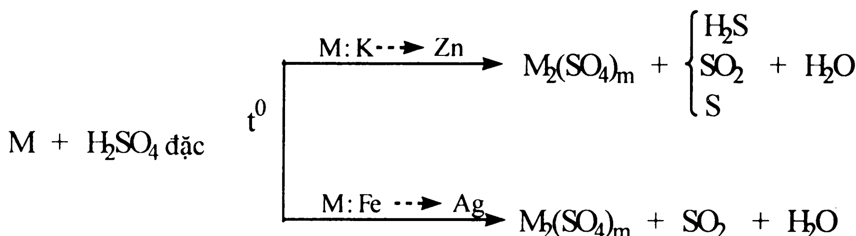

$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$


$2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$

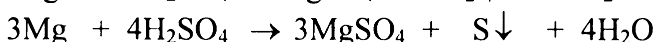

$Na_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O$


$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$

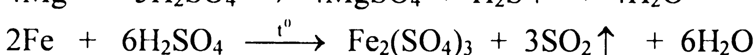
- *Tính oxi hóa mạnh* (tác nhân oxi hóa S^{+6}), oxi hóa hầu hết các kim loại (trừ Au, Pt), nhiều phi kim như C, S, P, … và nhiều hợp chất có tính khử:




$Mg + 2H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

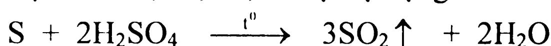

$3Mg + 4H_2SO_4 \rightarrow 3MgSO_4 + S\downarrow + 4H_2O$

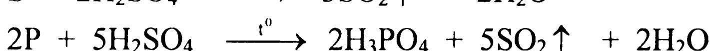

$4Mg + 5H_2SO_4 \rightarrow 4MgSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$

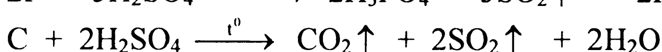

$2Fe + 6H_2SO_4 \xrightarrow{t^0} Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$

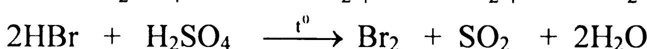
Chú ý : m là hóa trị cao nhất của M.

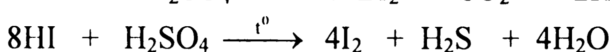
Một số kim loại như Al, Fe, Cr, ... bị thụ động hóa trong H_2SO_4 đặc, nguội.

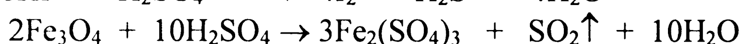

$S + 2H_2SO_4 \xrightarrow{t^0} 3SO_2\uparrow + 2H_2O$

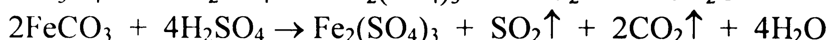

$2P + 5H_2SO_4 \xrightarrow{t^0} 2H_3PO_4 + 5SO_2\uparrow + 2H_2O$


$C + 2H_2SO_4 \xrightarrow{t^0} CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$


$2HBr + H_2SO_4 \xrightarrow{t^0} Br_2 + SO_2 + 2H_2O$


$8HI + H_2SO_4 \xrightarrow{t^0} 4I_2 + H_2S + 4H_2O$


$2Fe_3O_4 + 10H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 10H_2O$


$2FeCO_3 + 4H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 2CO_2\uparrow + 4H_2O$

$$2FeO + 4H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 4H_2O$$
$$2FeS + 10H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 9SO_2\uparrow + 10H_2O$$

- *Tính háo nước:*

$$\underset{\text{(xanh)}}{CuSO_4.5H_2O} \xrightarrow{H_2SO_4\ \text{đặc}} \underset{\text{(trắng)}}{CuSO_4} + 5H_2O$$

$$\underset{\text{(gluxit)}}{C_n(H_2O)_m} \xrightarrow{H_2SO_4\ \text{đặc}} nC + mH_2O$$

Một phần sản phẩm C bị H_2SO_4 đặc oxi hóa thành CO_2.

$$C + 2H_2SO_4 \rightarrow CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Chú ý: - H_2SO_4 đặc không oxi hóa được HF và HCl.

- H_2SO_4 đặc bị khử một phần bởi H_2 nên không dùng H_2SO_4 dặc để làm khô H_2.
- Đối với dung dịch H_2SO_4 loãng thì các ion H^+ của H_2SO_4 đóng vai trò là chất oxi hóa, do đó nó chỉ tác dụng với các kim loại đứng trước H_2, không tác dụng với C, S, HI, HBr.
- Pb không tác dụng với dung dịch HCl, H_2SO_4 loãng (dưới 80%) do các muối chì không tan ($PbCl_2$ và $PbSO_4$) bao bọc bên ngoài kim loại. Nhưng Pb tác dụng dễ dàng với dung dịch H_2SO_4 đặc, nóng và tạo thành muối tan $Pb(HSO_4)_2$.

$$Pb + 3H_2SO_4 \rightarrow Pb(HSO_4)_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

• Sản xuất axit sunfuric:

Trong công nghiệp H_2SO_4 được sản xuất bằng phương pháp tiếp xúc. Phương pháp này bao gồm 3 giai đoạn:

- Sản xuất SO_2:

+ Thiêu quặng pirit sắt (FeS_2):

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow$$

+ Đốt cháy lưu huỳnh:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

- Sản xuất SO_3:

Oxi hóa SO_2 thành SO_3 bằng khí oxi hoặc lượng dư không khí ở 450^0C - 500^0C, chất xúc tác V_2O_5.

$$SO_2 + O_2 \underset{400-500^0C}{\overset{V_2O_5}{\rightleftharpoons}} 2SO_3 \quad \Delta H = -197\ kJ$$

- Sản xuất H_2SO_4:

Hấp thụ SO_3 bằng H_2SO_4 98% được oleum

$$nSO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4.nSO_3$$

Sau đó dùng lượng nước thích hợp pha loãng oleum, được H_2SO_4 đặc:

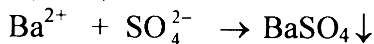
$$H_2SO_4.nSO_3 + nH_2O \rightarrow (n + 1)H_2SO_4$$

5. Muối sunfat (SO_4^{2-}) và hiđrosunfat (HSO_4^-)

• Các muối sunfat dễ tan, trừ $BaSO_4$, Ag_2SO_4, $PbSO_4$ thực tế không tan, $CaSO_4$ ít tan. Tích số tancuar chúng là:

$K_{S(BaSO_4)} = 1,1.10^{-10}$; $K_{S(SrSO_4)} = 3,2.10^{-7}$; $K_{S(PbSO_4)} = 1,6.10^{-8}$ và $K_{S(CaSO_4)} = 1,3.10^{-4}$.

- Nhận biết ion SO_4^{2-} nhờ ion Ba^{2+} (thuốc thử thường dùng là dung dịch $BaCl_2$, $Ba(OH)_2$, $Ba(NO_3)_2$, ...)



$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

(trắng không tan trong axit hoặc kiềm)

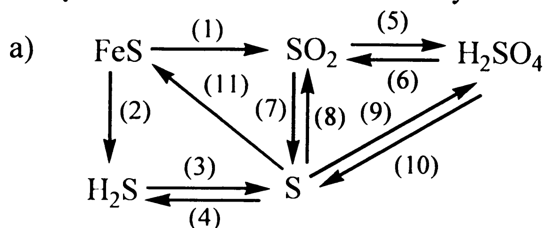
B. PHƯƠNG PHÁP GIẢI NHANH CÁC DẠNG BÀI TẬP

DẠNG 1: HOÀN THÀNH CÁC PHẢN ỨNG HÓA HỌC THEO SƠ ĐỒ CHUYỂN HÓA

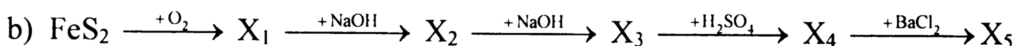
Phương pháp: Nắm vững tính chất hoá học và phương pháp điều chế oxi, lưu huỳnh và các hợp chất của chúng.

Ví dụ 1. Hoàn thành các sơ đồ chuyển hóa sau:

a)



b)



$$FeS_2 \xrightarrow{+O_2} X_1 \xrightarrow{+NaOH} X_2 \xrightarrow{+NaOH} X_3 \xrightarrow{+H_2SO_4} X_4 \xrightarrow{+BaCl_2} X_5$$

Giải

a) (1) $4FeS + 7O_2 \xrightarrow{t^0} 2Fe_2O_3 + 4SO_2$

(2) $FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$

(3) $2H_2S + O_2$ (thiếu) $\xrightarrow{t^0} 2S + 2H_2O$

(4) $S + H_2 \xrightarrow{t^0} H_2S$

(5) $SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$

(6) $Cu + 2H_2SO_4$ đặc $\xrightarrow{t^0} CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

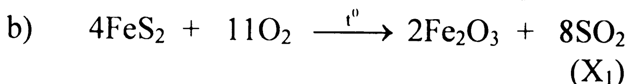
(7) $SO_2 + 2Mg \rightarrow 2MgO + S$

(8) $S + O_2 \xrightarrow{t^0} SO_2$

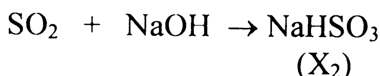
(9) $S + 6HNO_3$ đặc $\rightarrow H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$

(10) $3Mg + 4H_2SO_4$ đặc $\rightarrow 3MgSO_4 + S + 4H_2O$

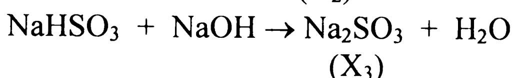
b)



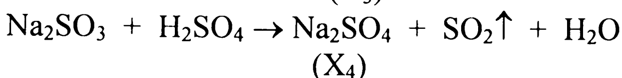
$4FeS_2 + 11O_2 \xrightarrow{t^0} 2Fe_2O_3 + 8SO_2$ (X_1)



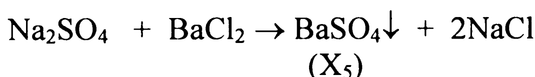
$SO_2 + NaOH \rightarrow NaHSO_3$ (X_2)



$NaHSO_3 + NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$ (X_3)



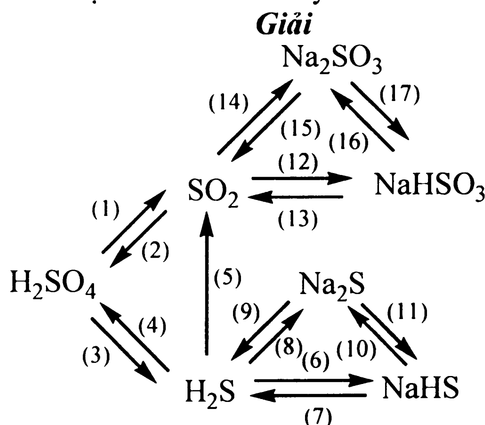
$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$ (X_4)



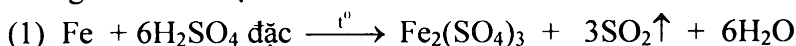
$$Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow \underset{(X_5)}{BaSO_4\downarrow} + 2NaCl$$

Ví dụ 2. Từ các chất ban đầu: H_2S, H_2SO_4, NaHS, Na_2S, SO_2, $NaHSO_3$, Na_2SO_3. Lập sơ đồ chuyển hóa biểu diễn mối liên hệ giữa các chất trên (nếu có). Viết các phương trình hóa học theo sơ đồ chuyển hóa đó.

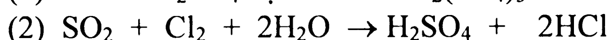
Giải



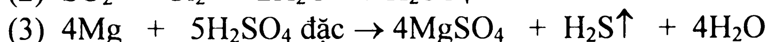
Các phương trình hóa học theo sơ đồ trên:



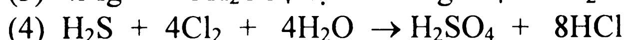
(1) $Fe + 6H_2SO_4$ đặc $\xrightarrow{t^0} Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$



(2) $SO_2 + Cl_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HCl$



(3) $4Mg + 5H_2SO_4$ đặc $\rightarrow 4MgSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$



(4) $H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 8HCl$



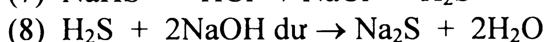
(5) $2H_2S + 3O_2$ dư $\xrightarrow{t^0} 2SO_2 + 2H_2O$



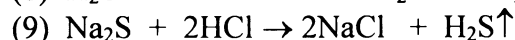
(6) $H_2S +$ NaOH thiếu $\rightarrow NaHS + H_2O$



(7) $NaHS + HCl \rightarrow NaCl + H_2S$



(8) $H_2S + 2NaOH$ dư $\rightarrow Na_2S + 2H_2O$



(9) $Na_2S + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2S\uparrow$



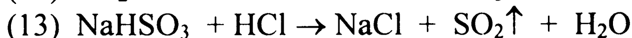
(10) $NaHS + NaOH \rightarrow Na_2S + H_2O$



(11) $Na_2S + H_2S \rightarrow 2NaHS$



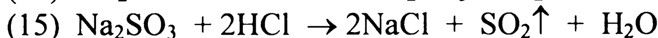
(12) $SO_2 +$ NaOH thiếu $\rightarrow NaHSO_3$



(13) $NaHSO_3 + HCl \rightarrow NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$



(14) $SO_2 + 2NaOH$ dư $\rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$



(15) $Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$

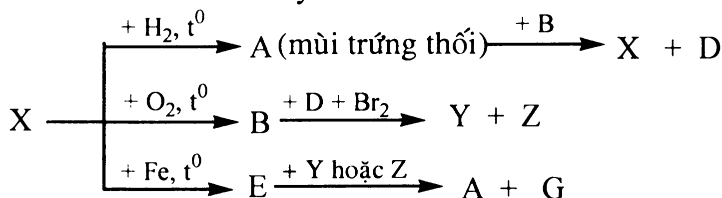


(16) $NaHSO_3 + NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$



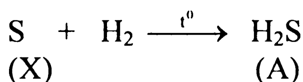
(17) $Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow 2NaHSO_3$

Ví dụ 3. Hoàn thành sơ đồ chuyển hóa sau:

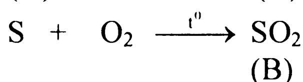


Giải

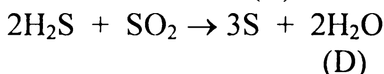
Khí A là $H_2S \Rightarrow$ X là S



$$\underset{(X)}{S} + H_2 \xrightarrow{t^0} \underset{(A)}{H_2S}$$



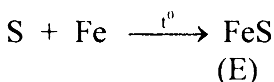
$$S + O_2 \xrightarrow{t^0} \underset{(B)}{SO_2}$$



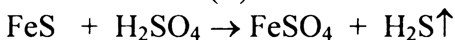
$$2H_2S + SO_2 \rightarrow \underset{(D)}{3S} + 2H_2O$$



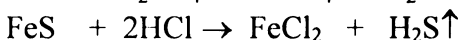
$$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$$



$$S + Fe \xrightarrow{t^0} \underset{(E)}{FeS}$$



$$FeS + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2S\uparrow$$



$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

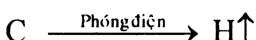
Ví dụ 4. Hoàn thành sơ đồ chuyển hóa sau:



$$A \xrightarrow{t^0} K_2MnO_4 + B\downarrow + C\uparrow$$



$$B + HCl \rightarrow D\uparrow + E + G$$



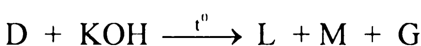
$$C \xrightarrow{\text{Phóng điện}} H\uparrow$$



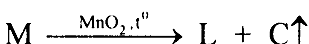
$$H + G + K' \rightarrow KOH + F\downarrow + C\uparrow$$



$$D + K' \rightarrow L + F\downarrow$$

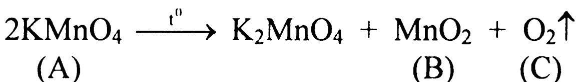


$$D + KOH \xrightarrow{t^0} L + M + G$$

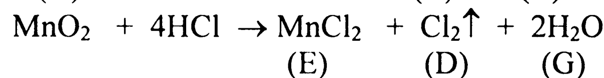


$$M \xrightarrow{MnO_2, t^0} L + C\uparrow$$

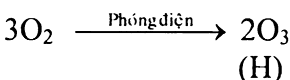
Giải



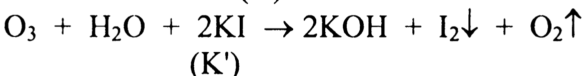
$$\underset{(A)}{2KMnO_4} \xrightarrow{t^0} K_2MnO_4 + \underset{(B)}{MnO_2} + \underset{(C)}{O_2\uparrow}$$



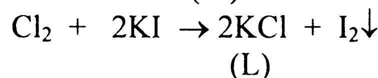
$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow \underset{(E)}{MnCl_2} + \underset{(D)}{Cl_2\uparrow} + \underset{(G)}{2H_2O}$$



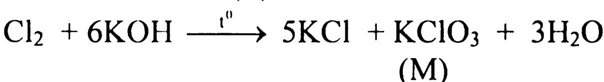
$$3O_2 \xrightarrow{\text{Phóng điện}} \underset{(H)}{2O_3}$$



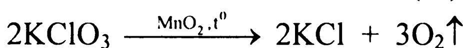
$$O_3 + H_2O + \underset{(K')}{2KI} \rightarrow 2KOH + I_2\downarrow + O_2\uparrow$$



$$Cl_2 + 2KI \rightarrow \underset{(L)}{2KCl} + I_2\downarrow$$



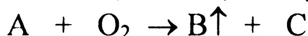
$$Cl_2 + 6KOH \xrightarrow{t^0} 5KCl + \underset{(M)}{KClO_3} + 3H_2O$$



$$2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2, t^0} 2KCl + 3O_2\uparrow$$

Ví dụ 5.

a) Hợp chất vô cơ A chứa 46,67% Fe, còn lại là S. Hoàn thành các phản ứng sau :

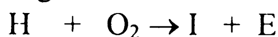


$$A + O_2 \rightarrow B\uparrow + C$$


$B + O_2 \rightarrow D$


$D + E \rightarrow F$


$Mg + F \rightarrow G + H\uparrow + E$


$H + O_2 \rightarrow I + E$

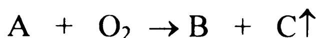

$I + O_2 \rightarrow B$


$B + Br_2 + E \rightarrow F + M$

A, B, C, D, E, F, G, H, I, M là các chất vô cơ khác nhau.

b)


$Fe + S \rightarrow A$


$A + O_2 \rightarrow B + C\uparrow$


$C + KMnO_4 + D \rightarrow E + F + G$

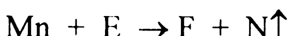

$Fe + O_2 \rightarrow H$


$H + E \rightarrow I + C\uparrow + D$


$H + E \rightarrow I + M + D$


$I + Fe \rightarrow M$


$M + E \rightarrow I + C\uparrow + D$

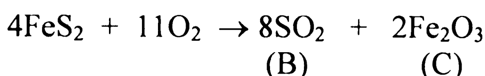

$Mn + E \rightarrow F + N\uparrow$

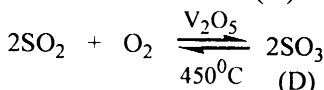
A, B, C, D, E, F, G, H, I, M, N là các chất vô cơ khác nhau.

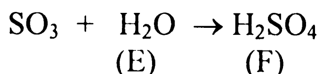
Giải

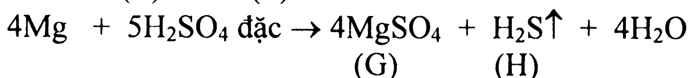
a) Đặt công thức của A là Fe_xS_y. Ta có :

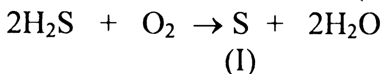
$$x : y = \frac{\%Fe}{56} : \frac{\%S}{32} = \frac{46,67}{56} : \frac{53,33}{32} = 1 : 2 \Rightarrow \text{A là } FeS_2$$

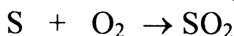

$$\underset{}{4FeS_2} + 11O_2 \rightarrow \underset{(B)}{8SO_2} + \underset{(C)}{2Fe_2O_3}$$

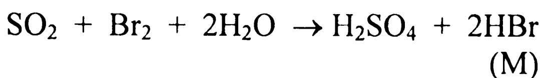

$$2SO_2 + O_2 \underset{450^0C}{\overset{V_2O_5}{\rightleftharpoons}} \underset{(D)}{2SO_3}$$


$$SO_3 + \underset{(E)}{H_2O} \rightarrow \underset{(F)}{H_2SO_4}$$

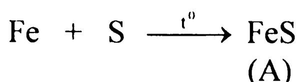

$$4Mg + 5H_2SO_4 \text{ đặc} \rightarrow \underset{(G)}{4MgSO_4} + \underset{(H)}{H_2S\uparrow} + 4H_2O$$

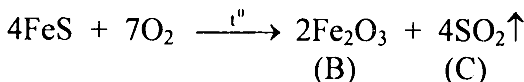

$$2H_2S + O_2 \rightarrow \underset{(I)}{S} + 2H_2O$$

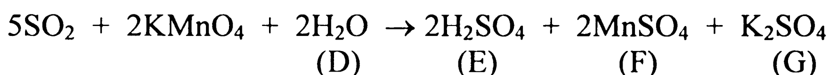

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

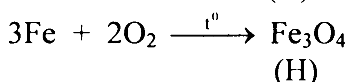

$$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + \underset{(M)}{2HBr}$$

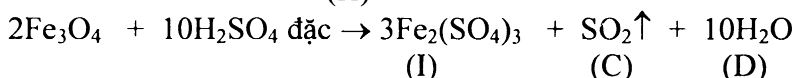
b)

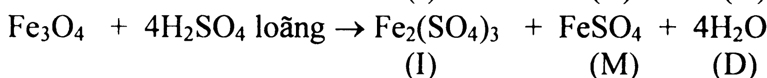

$$Fe + S \xrightarrow{t^0} \underset{(A)}{FeS}$$


$$4FeS + 7O_2 \xrightarrow{t^0} \underset{(B)}{2Fe_2O_3} + \underset{(C)}{4SO_2\uparrow}$$


$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4$
(D) (E) (F) (G)

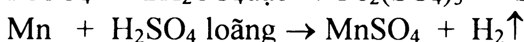

$3Fe + 2O_2 \xrightarrow{t^0} Fe_3O_4$
(H)


$2Fe_3O_4 + 10H_2SO_4$ đặc $\rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 10H_2O$
(I) (C) (D)


$Fe_3O_4 + 4H_2SO_4$ loãng $\rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + FeSO_4 + 4H_2O$
(I) (M) (D)


$Fe_2(SO_4)_3 + Fe \rightarrow 3FeSO_4$


$FeSO_4 + 2H_2SO_4$đặc $\rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 2H_2O$


$Mn + H_2SO_4$ loãng $\rightarrow MnSO_4 + H_2\uparrow$

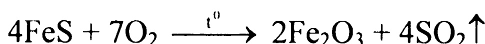
DẠNG 2: BÀI TẬP VỀ ĐIỀU CHẾ

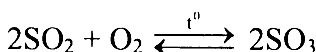
Phương pháp: Nắm vững phương pháp điều chế oxi, lưu huỳnh và các hợp chất của chúng.

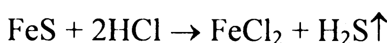
Ví dụ 1. Từ các chất ban đầu: $KMnO_4$, FeS, dung dịch HCl, có thể điều chế được những khí gì?

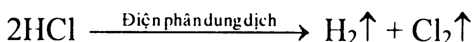
Giải


$2KMnO_4 \xrightarrow{t^0} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$


$4FeS + 7O_2 \xrightarrow{t^0} 2Fe_2O_3 + 4SO_2\uparrow$


$2SO_2 + O_2 \overset{t^0}{\rightleftarrows} 2SO_3$


$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$

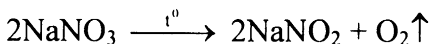

$2HCl \xrightarrow{\text{Điện phân dung dịch}} H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$

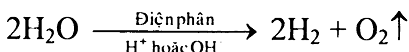
Ví dụ 2. Viết 5 phương trình hóa học trực tiếp điều chế:

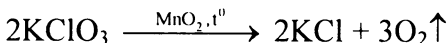
a) O_2 b) H_2S c) SO_2 d) H_2SO_4

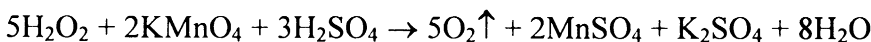
Giải

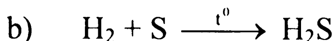

a) $2KMnO_4 \xrightarrow{t^0} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$

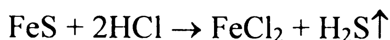

$2NaNO_3 \xrightarrow{t^0} 2NaNO_2 + O_2\uparrow$

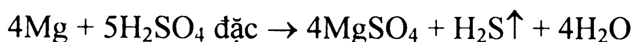

$2H_2O \xrightarrow[H^+ \text{ hoặc } OH^-]{\text{Điện phân}} 2H_2 + O_2\uparrow$

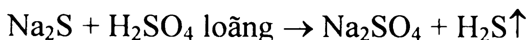

$2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2, t^0} 2KCl + 3O_2\uparrow$


$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5O_2\uparrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$

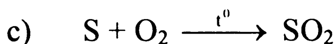

b) $H_2 + S \xrightarrow{t^0} H_2S$

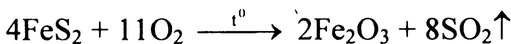

$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$


$4Mg + 5H_2SO_4$ đặc $\rightarrow 4MgSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$

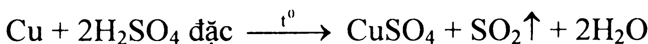

$Na_2S + H_2SO_4$ loãng $\rightarrow Na_2SO_4 + H_2S\uparrow$

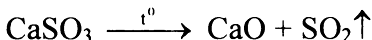

$Al_2S_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$

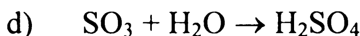
c) 
$S + O_2 \xrightarrow{t^0} SO_2$

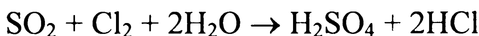

$4FeS_2 + 11O_2 \xrightarrow{t^0} 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow$

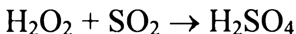

$Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$


$Cu + 2H_2SO_4$ đặc $\xrightarrow{t^0} CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$


$CaSO_3 \xrightarrow{t^0} CaO + SO_2\uparrow$

d) 
$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$


$SO_2 + Cl_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HCl$

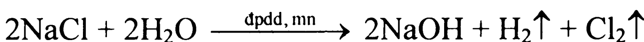

$H_2O_2 + SO_2 \rightarrow H_2SO_4$

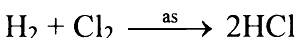

$S + 6HNO_3$ đặc $\rightarrow H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$

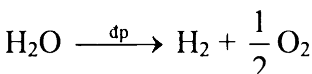

$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 8HCl$

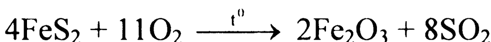
Ví dụ 3. Từ nguyên liệu ban đầu là muối ăn, đá vôi, nước, quặng pyrit sắt và các điều kiện cần thiết khác. Hãy viết các phương trình phản ứng điều chế : HCl, $FeCl_2$, H_2SO_4, $CaOCl_2$, NaClO.

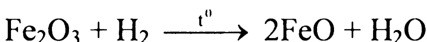
Giải


$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{đpdd, mn} 2NaOH + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$

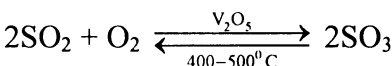

$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{as} 2HCl$


$H_2O \xrightarrow{đp} H_2 + \frac{1}{2}O_2$

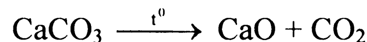

$4FeS_2 + 11O_2 \xrightarrow{t^0} 2Fe_2O_3 + 8SO_2$

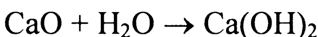

$Fe_2O_3 + H_2 \xrightarrow{t^0} 2FeO + H_2O$


$FeO + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2O$


$2SO_2 + O_2 \underset{400-500^0C}{\overset{V_2O_5}{\rightleftarrows}} 2SO_3$


$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$


$CaCO_3 \xrightarrow{t^0} CaO + CO_2$


$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

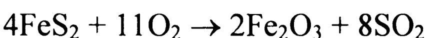

$Ca(OH)_2 + Cl_2 \rightarrow CaOCl_2 + H_2O$

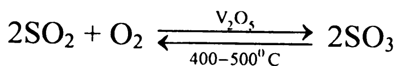

$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaClO + NaCl + H_2O$

Ví dụ 4. Từ nguyên liệu ban đầu là đá vôi, quặng pyrit sắt, không khí, nước và các điều kiện cần thiết khác. Hãy viết các phương trình hoá học điều chế H_2SO_4, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CaSO_3$.

Giải

Chưng cất phân đoạn không khí lỏng thu O_2 ở -183^0C.

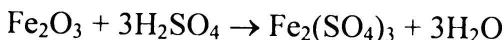

$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$



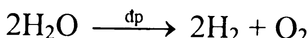
$$2SO_2 + O_2 \underset{400-500^0C}{\overset{V_2O_5}{\rightleftarrows}} 2SO_3$$



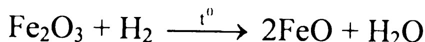
$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$



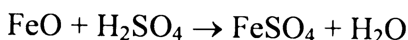
$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$



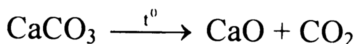
$$2H_2O \xrightarrow{đp} 2H_2 + O_2$$



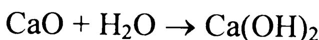
$$Fe_2O_3 + H_2 \xrightarrow{t^0} 2FeO + H_2O$$



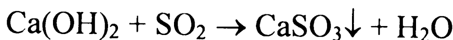
$$FeO + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2O$$



$$CaCO_3 \xrightarrow{t^0} CaO + CO_2$$



$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

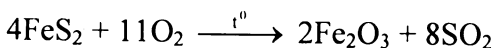


$$Ca(OH)_2 + SO_2 \rightarrow CaSO_3\downarrow + H_2O$$

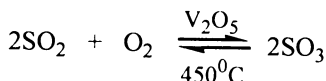
Ví dụ 5. Từ nguyên liệu ban đầu là quặng pirit sắt, không khí, nước, muối ăn. Hãy viết các phương trình phản ứng điều chế: $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, H_2SO_4, $NaHSO_3$, Na_2SO_3.

Giải

Chưng cất không khí lỏng, thu O_2 ở -183^0C.



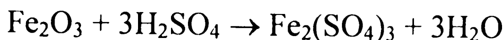
$$4FeS_2 + 11O_2 \xrightarrow{t^0} 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$



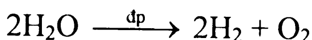
$$2SO_2 + O_2 \underset{450^0C}{\overset{V_2O_5}{\rightleftarrows}} 2SO_3$$



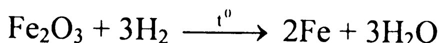
$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$



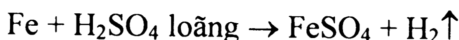
$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$



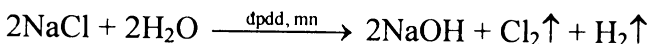
$$2H_2O \xrightarrow{đp} 2H_2 + O_2$$



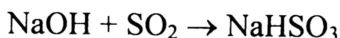
$$Fe_2O_3 + 3H_2 \xrightarrow{t^0} 2Fe + 3H_2O$$



$$Fe + H_2SO_4 \text{ loãng} \rightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$$



$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{đpdd,\ mn} 2NaOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow$$



$$NaOH + SO_2 \rightarrow NaHSO_3$$

(dư)



$$2NaOH + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

(dư)

DẠNG 3: BÀI TẬP VỀ NHẬN BIẾT

Phương pháp: Bảng thuốc thử của một số hợp chất nhóm oxi

Chất cần nhận biết	Thuốc thử	Hiện tượng	Phương trình hóa học
O_2	Que đóm tàn đỏ	Bùng cháy	
	Cu (đỏ), t^0	Hóa đen (CuO)	$2Cu + O_2 \xrightarrow{t^0} 2CuO$

SO_2	dd thuốc tím	Nhạt màu	$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4$
	Nước brom (nâu)	Nhạt màu	$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$
SO_3	dd $BaCl_2$	$BaSO_4\downarrow$ trắng	$SO_3 + BaCl_2 + H_2O \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$
H_2S	Mùi	Trứng thối	
	dd $Pb(NO_3)_2$	Kết tủa đen (PbS)	$H_2S + Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbS\downarrow + 2HNO_3$
S^{2-}	dung dịch $Pb(NO_3)_2$	$\downarrow$ đen	$Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS\downarrow$
SO_4^{2-}	dung dịch $BaCl_2$	$\downarrow$ trắng	$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$
SO_3^{2-}	dung dịch H^+ (HCl)	$\uparrow$ mùi hắc	$SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SO_2\uparrow + H_2O$
O_3	dung dịch KI + hồ tinh bột	dung dịch hóa xanh	$O_3 + 2KI + H_2O \rightarrow O_2 + I_2 + 2KOH$ I_2 + hồ tinh bột $\rightarrow$ dung dịch màu xanh

Ví dụ 1. Không dùng thêm một thuốc thử bên ngoài, hãy phân biệt các dung dịch riêng biệt sau: $NaHSO_3$, Na_2SO_3, $BaCl_2$, Na_2CO_3, Na_2SO_4, $NaHSO_4$.

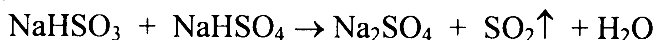
Giải

Đun nóng nhẹ các dung dịch trên. Nếu có sủi bọt khí thoát ra là dung dịch $NaHSO_3$.



$$2NaHSO_3 \xrightarrow{t^0} Na_2SO_3 + SO_2\uparrow + H_2O$$

Dùng dung dịch $NaHSO_3$ làm thuốc thử đối với 5 dung dịch còn lại. Nhận ra dung dịch $NaHSO_4$ vì có khí mùi hắc thoát ra.



$$NaHSO_3 + NaHSO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

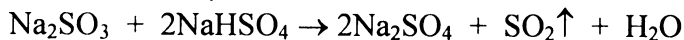
Dùng dung dịch $NaHSO_4$ làm thuốc thử đối 4 dung dịch Na_2SO_3, $BaCl_2$, Na_2CO_3, Na_2SO_4. Nhận ra:

- Dung dịch $BaCl_2$: Có kết tủa trắng xuất hiện.



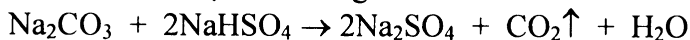
$$BaCl_2 + NaHSO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + NaCl + HCl$$

- Dung dịch Na_2SO_4: Không hiện tượng.
- Dung dịch Na_2SO_3: Có sủi bọt khí mùi hắc thoát ra.



$$Na_2SO_3 + 2NaHSO_4 \rightarrow 2Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

- Dung dịch Na_2CO_3: Có sủi bọt khí không mùi thoát ra.



$$Na_2CO_3 + 2NaHSO_4 \rightarrow 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Ví dụ 2. Có 5 dung dịch riêng biệt chứa trong 5 ống nghiệm không dán nhãn gồm: Na_2S, $BaCl_2$, $AlCl_3$, $MgCl_2$ và Na_2CO_3. Không dùng thêm thuốc thử bên ngoài có thể nhận biết được nhiều nhất bao nhiêu dung dịch trong số 5 dung dịch trên?

Giải

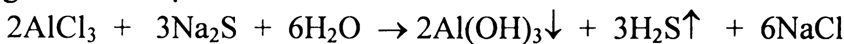
Lần lượt lấy ra một dung dịch làm thuốc thử đối với các dung dịch còn lại. Sau 20 thí nghiệm ta có bảng kết quả sau:

	Na_2S	$BaCl_2$	$AlCl_3$	$MgCl_2$	Na_2CO_3
Na_2S		-	↓ trắng + ↑ mùi thối	↓ trắng + ↑ mùi thối	-
$BaCl_2$	-		-	-	↓ trắng
$AlCl_3$	↓ trắng + ↑ mùi thối	-		-	↓ trắng + ↑ không mùi
$MgCl_2$	↓ trắng + ↑ mùi thối	-	-		↓ trắng
Na_2CO_3	-	↓ trắng	↓ trắng + ↑ không mùi	↓ trắng	
Kết luận	2↓ trắng + 2↑ mùi trứng thối	1↓ trắng	2↓ trắng + 1↑ mùi trứng thối + 1↑ không mùi	2↓ trắng + 1↑ mùi trứng thối	3↓ trắng + 1↑ không mùi

Như vậy:

- Ống nghiệm có 2 kết tủa trắng và 2 sủi bọt khí thoát ra mùi trứng thối là ống đựng dung dịch Na_2S.
- Ống nghiệm có 1 kết tủa trắng xuất hiện là dung dịch $BaCl_2$.
- Ống nghiệm có 2 kết tủa trắng xuất hiện, 1 sủi bọt khí mùi trứng thối và một sủi bọt khí không mùi là ống đựng dung dịch $AlCl_3$.
- Ống nghiệm có 2 kết tủa trắng xuất hiện, 1 sủi bọt khí mùi trứng thối là ống đựng dung dịch $MgCl_2$.
- Ống nghiệm có 3 kết tủa trắng và 1 sủi bọt khí không mùi là ống đựng dung dịch Na_2CO_3.

Các phương trình hóa học:



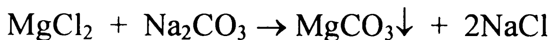
$$2AlCl_3 + 3Na_2S + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaCl$$



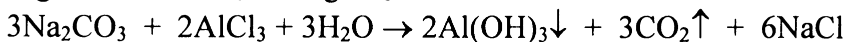
$$MgCl_2 + Na_2S + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl + H_2S\uparrow$$



$$BaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3\downarrow + 2NaCl$$



$$MgCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow MgCO_3\downarrow + 2NaCl$$



$$3Na_2CO_3 + 2AlCl_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$$

Ví dụ 3. Có 4 dung dịch đựng riêng biệt trong các lọ mất nhãn: Na_2SO_4, $BaCl_2$, Na_2SO_3, HCl. Hãy trình bày phương pháp hóa học để phân biệt các dung dịch trên trong các trường hợp sau:

a) Chỉ dùng thêm dung dịch H_2SO_4 làm thuốc thử.

b) Không dùng thêm thuốc thử nào khác bên ngoài.

Giải

a) Dùng dung dịch H_2SO_4 làm thuốc thử. Nhận ra:

- Dung dịch $BaCl_2$: Có kết tủa trắng xuất hiện.



$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

- Dung dịch Na_2SO_3: Có sủi bọt khí thoát ra.



$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

Hai dung dịch còn lại không có hiện tượng gì. Cho tác dụng lần lượt với dung dịch $BaCl_2$ nếu có kết tủa trắng xuất hiện thì đó là Na_2SO_4.



$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaCl$$

Chất còn lại là NaCl không hiện tượng gì.

b) Lần lượt lấy ra một dung dịch để làm thuốc thử đối với các dung dịch còn lại. Sau 12 thí nghiệm ta có bảng kết quả sau:

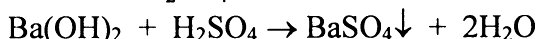
	Na_2SO_4	$BaCl_2$	Na_2SO_3	HCl
Na_2SO_4		↓ trắng	-	-
$BaCl_2$	↓ trắng		↓ trắng	-
Na_2SO_3	-	↓ trắng		Sủi bọt ↑
HCl	-	-	Sủi bọt ↑	
Kết luận	1 ↓	2 ↓	1↓ + 1 ↑	1 ↑

Ví dụ 4. Chỉ dùng một thuốc thử, hãy phân biệt các dung dịch riêng biệt : HCl, $Ba(OH)_2$, NaCl, H_2SO_4.

Giải

Dùng quỳ tím làm thuốc thử. Nhận ra :
- Dung dịch $Ba(OH)_2$: Quỳ tím hoá xanh
- Dung dịch NaCl : Không làm đổi màu quỳ tím
- Dung dịch HCl, H_2SO_4 : Quỳ tím hoá đỏ.

Cho dung dịch $Ba(OH)_2$ tác dụng lần lượt với hai dung dịch axit trên nếu có kết tủa trắng xuất hiện thì đó là H_2SO_4.



$$Ba(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2H_2O$$

Còn lại là dung dịch HCl không hiện tượng gì.

Ví dụ 5. Cho 4 lọ mất nhãn, mỗi lọ đựng một trong các khí : SO_2, O_2, O_3, SO_3. Hãy trình bày phương pháp hoá học để phân biệt các lọ mất nhãn trên.

Giải

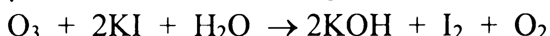
Dùng dung dịch $BaCl_2$ làm thuốc thử, nếu có kết tủa màu trắng xuất hiện nhận ra SO_3.



$$SO_3 + BaCl_2 + H_2O \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

(màu trắng)

Các khí còn lại cho tác dụng lần lượt với dung dịch KI + hồ tinh bột nếu tạo ra dung dịch màu xanh thì đó là O_3.



$$O_3 + 2KI + H_2O \rightarrow 2KOH + I_2 + O_2$$

I_2 + hồ tinh bột $\rightarrow$ dung dịch màu xanh

Hai khí SO_2 và O_2 còn lại cho lội qua bình đựng nước brom, khí làm nhạt màu nước brom là SO_2.



$$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$$

Khí còn lại là O_2 không có hiện tượng gì.

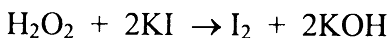
DẠNG 4: BÀI TẬP VỀ TÍNH CHẤT CỦA OXI, OZON VÀ HIĐROPEOXIT

Phương pháp:

• O_2 có tính oxi hóa mạnh (yếu hơn Cl_2), O_3 có tính oxi hóa rất mạnh (mạnh hơn nhiều so với O_2), H_2O_2 vừa có tính oxi hóa vừa có tính khử.



$$Ag + O_3 \rightarrow Ag_2O + O_2\uparrow$$

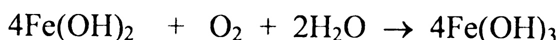


$$H_2O_2 + 2KI \rightarrow I_2 + 2KOH$$

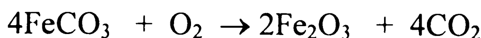


$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5O_2\uparrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

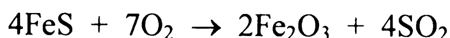
• Khi nung các hợp chất sắt (II) như $Fe(OH)_2$, $FeCO_3$, FeS, FeS_2, ... trong không khí sẽ tạo ra oxit sắt (III).



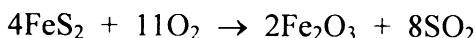
$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$$



$$4FeCO_3 + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4CO_2$$



$$4FeS + 7O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4SO_2$$

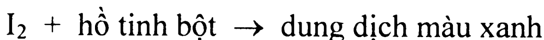


$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

• Thuốc thử để nhận ra sự có mặt của O_3 là dung dịch KI + hồ tinh bột vì tạo ra dung dịch màu xanh.

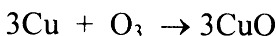


$$O_3 + 2KI + 2H_2O \rightarrow 2KOH + O_2\uparrow + I_2$$



I_2 + hồ tinh bột → dung dịch màu xanh

• Khi cho hỗn hợp khí gồm O_3 và O_2 tác dụng với kim loại (trừ Hg, Ag, Au, Pt) thì tạo ra oxit kim loại. *Thí dụ :*

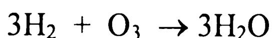


$$3Cu + O_3 \rightarrow 3CuO$$



$$2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO$$

• Khi đốt cháy phi kim như H_2, S, C, ... bằng hỗn hợp khí (O_3, O_2) thì sinh ra oxit phi kim.



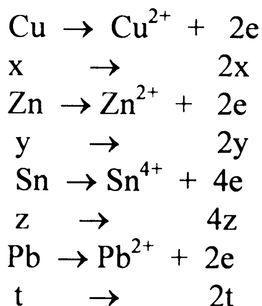
$$3H_2 + O_3 \rightarrow 3H_2O$$



$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

Ví dụ 1. Đốt cháy hoàn toàn 0,25 mol hỗn hợp Cu, Zn, Sn, Pb có khối lượng 28,7 gam trong oxi dư thu được 34,3 gam chất rắn. Tính phần trăm khối lượng Sn trong hỗn hợp X.

Giải



$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$

$x \rightarrow 2x$

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$

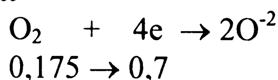
$y \rightarrow 2y$

$Sn \rightarrow Sn^{4+} + 4e$

$z \rightarrow 4z$

$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e$

$t \rightarrow 2t$



$O_2 + 4e \rightarrow 2O^{-2}$

$0,175 \rightarrow 0,7$

$\Rightarrow 2x + 2y + 4z + 2t = 0,7$ (1)

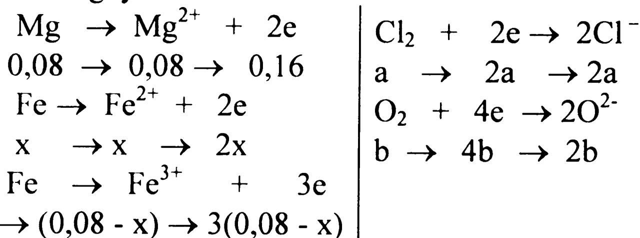
Mặt khác: $x + y + z + t = 0,25$ (2)

$(1)(2) \Rightarrow z = 0,1 \text{ mol} \Rightarrow \%m_{Sn} = \dfrac{0,1.119.100\%}{28,7} = 41,46\%$

Ví dụ 2. Đốt cháy hỗn hợp kim loại gồm 1,92 gam Mg và 4,48 gam Fe với hỗn hợp khí X gồm clo và oxi, sau phản ứng chỉ thu được hỗn hợp Y gồm các oxit và muối clorua (không còn khí dư). Hòa tan Y bằng một lượng vừa đủ 120 ml dung dịch HCl 2M, thu được dung dịch Z. Cho $AgNO_3$ dư vào dung dịch Z, sau phản ứng hoàn toàn thu được 56,69 gam kết tủa. Tính phần trăm thể tích khí clo trong hỗn hợp X.

Giải

Theo định luật bảo toàn nguyên tố:



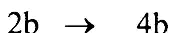
$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$	$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$
$0,08 \rightarrow 0,08 \rightarrow 0,16$	$a \rightarrow 2a \rightarrow 2a$
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	$O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-}$
$x \rightarrow x \rightarrow 2x$	$b \rightarrow 4b \rightarrow 2b$
$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$	
$(0,08 - x) \rightarrow (0,08 - x) \rightarrow 3(0,08 - x)$	

$\Rightarrow 2a + 4b + x = 0,4$ (1)

Các oxit tác dụng với axit HCl sinh ra muối và nước.



$$2O^{2-} + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$$

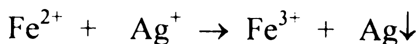


$$2b \rightarrow 4b$$

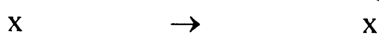
$\Rightarrow n_{HCl} = 4b = 0,24 \Rightarrow b = 0,06$ mol

$(1) \Rightarrow 2a + x = 0,16$ (2)

Dung dịch Z chứa muối $MgCl_2$, $FeCl_2$ và $FeCl_3$ với $\Sigma n_{Cl^-} = (2a + 0,24)$ mol



$$Fe^{2+} + Ag^+ \rightarrow Fe^{3+} + Ag\downarrow$$



$$x \rightarrow x$$



$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$



$$(2a + 0,24) \rightarrow (2a + 0,24)$$

$\Rightarrow m_{\text{kết tủa}} = 108x + 143,5(2a + 0,24) = 56,69$

Hay:

$108x + 287a = 22,25$ (3)

Giải hệ (2)(3): a = 0,07 mol; x = 0,02 mol

Phần trăm thể tích của Cl_2 trong X là: $\%V_{Cl_2} = \dfrac{0,07.100\%}{0,07 + 0,06} = 53,84\%$

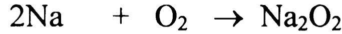
Ví dụ 3. Đốt cháy 16,1 gam Na trong bình chứa đầy khí O_2, sau một thời gian thu được m gam hỗn hợp rắn Y gồm Na_2O, Na_2O_2 và Na dư. Hoà tan hết toàn bộ lượng Y trên vào nước nóng, sinh ra 5,04 lít (đktc) hỗn hợp khí Z, có tỉ khối so với He là 3. Tính giá trị của m.

Giải

Z gồm H_2 và O_2. $m_Z = 4.3.0,225 = 2,7$ gam

Gọi a, b lần lượt là số mol H_2 và O_2. Ta có hệ :

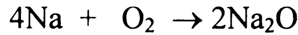
$$\begin{cases} a + b = 0,225 \\ 2a + 32b = 2,7 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0,15 \\ b = 0,075 \end{cases}$$



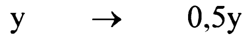
$$2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$$



$$x \rightarrow 0,5x$$

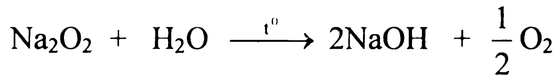


$$4Na + O_2 \rightarrow 2Na_2O$$



$$y \rightarrow 0,5y$$

$\Rightarrow n_{Na}$ còn $= 0,7 - (x + y)$



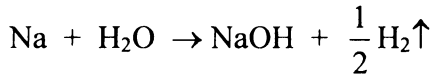
$$Na_2O_2 + H_2O \xrightarrow{t^0} 2NaOH + \frac{1}{2}O_2$$



$$0,5x \rightarrow 0,25x$$



$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$$



$$Na + H_2O \rightarrow NaOH + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$



$$0,7 - (x + y) \rightarrow 0,35 - 0,5(x + y)$$

$\Rightarrow n_{O_2} = 0,25x = 0,075\,mol \Rightarrow x = 0,3$ mol

$\Rightarrow n_{H_2} = 0,35 - 0,5(0,3 + y) = 0,15 \Rightarrow y = 0,1$ mol

$\Rightarrow m = m_{Na_2O_2} + m_{Na_2O} + m_{Na}$ dư $= 78.0,15 + 62.0,05 + 23.0,3 = 21,7$ gam

Ví dụ 4. Hỗn hợp A gồm có O_2 và O_3, tỉ khối của hỗn hợp khí A đối với hiđro là 19,2. Hỗn hợp khí B gồm có H_2 và CO, tỉ khối của hỗn hợp khí B đối với hiđro là 3,6. Tính số mol hỗn hợp khí A cần dùng để đốt cháy hoàn toàn 1 mol hỗn hợp khí B.

Giải

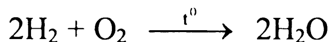
$$\overline{M}_A = \frac{32x + 48(1 - x)}{1} = 19,2.2 \Rightarrow x = 0,6$$

$\Rightarrow$ Trong A thì O_2 chiếm 60% về thể tích còn O_3 chiếm 40%.

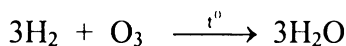
Gọi b là số mol H_2 chứa trong 1 mol B. Ta có:

$$\overline{M}_B = \frac{2b + 28(1 - b)}{1} = 7,2 \Rightarrow b = 0,8 \text{ mol}$$

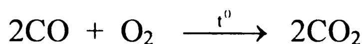
Gọi a là số mol hỗn hợp A $\Rightarrow n_{O_2} = 0,6a$ và $n_{O_3} = 0,4a$



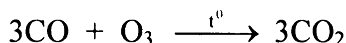
$$2H_2 + O_2 \xrightarrow{t^0} 2H_2O$$



$$3H_2 + O_3 \xrightarrow{t^0} 3H_2O$$



$$2CO + O_2 \xrightarrow{t^0} 2CO_2$$



$$3CO + O_3 \xrightarrow{t^0} 3CO_2$$

$\Rightarrow n_B = 2.0,6a + 3.0,4a = 1 \Rightarrow a = 0,4167$ mol

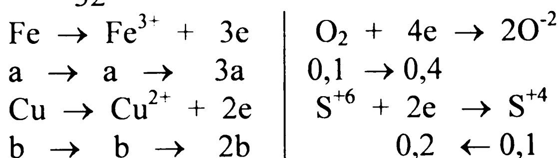
Ví dụ 5. Để 15,2 gam hỗn hợp X gồm Fe, Cu ngoài không khí, sau một thời gian thu được 18,4 gam hỗn hợp Y. Cho Y tác dụng với lượng dư dung dịch H_2SO_4 đặc, nóng thu được 2,24 lít SO_2 (đktc).

a) Tính phần trăm khối lượng mỗi kim loại.

b) Nung 15,2 gam X trên với m gam bột lưu huỳnh trong bình chân không, thu được hỗn hợp A. Cho A tác dụng với lượng dư dung dịch HNO_3 đặc, nóng, thu được dung dịch B và V lít NO_2 (đktc). Cho B tác dụng với dung dịch $Ba(OH)_2$ dư, sinh ra 72 gam kết tủa. Tính m và V.

Giải

a) $n_{O_2} = \dfrac{18,4-15,2}{32} = 0,1\,mol$



$$\begin{array}{ll|l} Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e & & O_2 + 4e \rightarrow 2O^{-2} \\ a \rightarrow a \rightarrow 3a & & 0,1 \rightarrow 0,4 \\ Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e & & S^{+6} + 2e \rightarrow S^{+4} \\ b \rightarrow b \rightarrow 2b & & 0,2 \leftarrow 0,1 \end{array}$$

Ta có hệ: $\begin{cases} 56a + 64b = 15,2 \\ 3a + 2b = 0,6 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0,1\,mol \\ b = 0,15\,mol \end{cases}$

Phần trăm khối lượng của mỗi kim loại trong X là

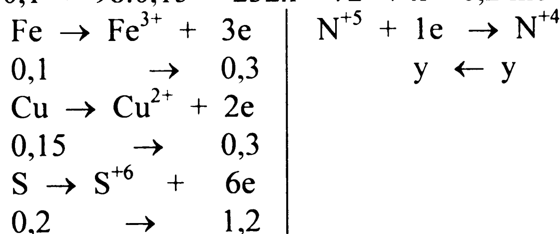
$$\%Fe = \frac{0,1.56.100\%}{15,2} = 36,84\%$$

$$\%Cu = 100\% - 36,84\% = 63,16\%$$

b) Kết tủa thu được là $Fe(OH)_3$, $Cu(OH)_2$ và $BaSO_4$. Theo bảo toàn nguyên tố:

$n_{Fe(OH)_3} = n_{Fe} = 0,1\,mol$; $n_{Cu(OH)_2} = n_{Cu} = 0,15\,mol$; $n_{BaSO_4} = n_S = x\,mol$

$\Rightarrow 107.0,1 + 98.0,15 + 232x = 72 \Rightarrow x = 0,2$ mol $\Rightarrow m = 32.0,2 = 6,4$ gam



$$\begin{array}{l|l} Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e & N^{+5} + 1e \rightarrow N^{+4} \\ 0,1 \rightarrow 0,3 & y \leftarrow y \\ Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e & \\ 0,15 \rightarrow 0,3 & \\ S \rightarrow S^{+6} + 6e & \\ 0,2 \rightarrow 1,2 & \end{array}$$

$\Rightarrow y = 0,3 + 0,3 + 1,2 = 1,8$ mol $\Rightarrow V = 40,32$ lít

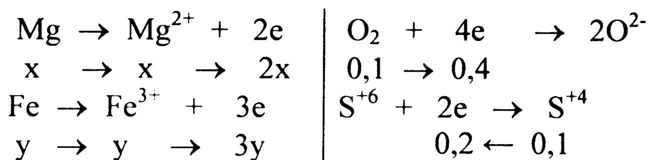
Ví dụ 6. Đốt 9,2 gam hỗn hợp X gồm Mg, Fe trong bình chứa đầy khí O_2, sau một thời gian thu được 12,4 gam hỗn hợp rắn Y. Cho Y vào 80 gam dung dịch H_2SO_4 98% đun nóng, thu được dung dịch Z và 2,24 lít SO_2 (sản phẩm khử duy nhất, đktc).

a) Tính phần trăm khối lượng các kim loại trong X.

b) Tính nồng độ phần trăm các chất trong dung dịch Z.

Giải

a) $n_{O_2} = \dfrac{12,4-9,2}{32} = 0,1\,mol$; $n_{SO_2} = \dfrac{2,24}{22,4} = 0,1$ mol



Ta có hệ:

$$\begin{cases} 24x + 56y = 9,2 \\ 2x + 3y = 0,6 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,15 \\ y = 0,1 \end{cases}$$

Phần trăm khối lượng các kim loại trong X là

$$\%Mg = \frac{0,15.24.100\%}{0,15.24 + 56.0,1} = 39,13\%$$

$$\%Fe = 100\% - 39,13\% = 60,87\%$$

b) $n_{H_2SO_4}$ phản ứng = $n_{MgSO_4} + 3n_{Fe_2(SO_4)_3} + n_{SO_2} = 0,15 + 3.0,05 + 0,1 = 0,4$ mol ;

$n_{H_2SO_4}$ ban đầu = $\frac{80.98}{100.98} = 0,8$ mol

$\Rightarrow n_{H_2SO_4}$ còn = 0,8 - 0.4 = 0.4 mol ; m_{ddZ} = 12,4 + 80 - 64.0,1 = 86 gam

Nồng độ phần trăm của các chất trong dung dịch Z :

$$C\%_{MgSO_4} = \frac{120.0,15.100\%}{86} = 20,93\%$$

$$C\%_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{400.0,05.100\%}{86} = 23,25\%$$

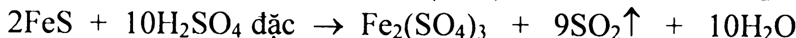
DẠNG 5: BÀI TẬP VỀ H_2S VÀ MUỐI SUNFUA

Phản ứng xảy ra có thể hoàn toàn hoặc không hoàn toàn. Để đơn giản ta xét trường hợp kim loại hoá trị II phản ứng với lưu huỳnh nung nóng.

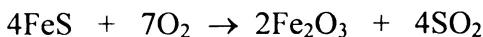


- Nếu phản ứng xảy ra hoàn toàn (H = 100%), sản phẩm thu được chỉ có MS hoặc bao gồm MS, M dư hay S dư. Khi hòa tan trong dung dịch HCl (hoặc H_2SO_4 loãng) thì nếu có S dư sẽ không tan trong axit, kết quả còn lại một chất rắn. Nếu kim loại dư thì sản phẩm bao gồm MS và M dư, khi tác dụng với axit sẽ cho ta hỗn hợp khí H_2S và H_2 có tỉ khối nhỏ hơn tỉ khối của H_2S (dấu hiệu nhận biết hỗn hợp có chứa khí H_2).
- Nếu phản ứng xảy ra không hoàn toàn (H < 100%) ⇒ sản phẩm gồm MS, M, S còn dư. Khi hòa tan trong axit thu được hỗn hợp hai khí H_2S, H_2 và một phần chất rắn không tan là lưu huỳnh.
- Các muối sunfua đều có tính khử mạnh. *Ví dụ:*





- Khi đốt cháy muối sufua ngoài không khí hoặc trong oxi sẽ cho ta oxit kim loại có số oxi hóa tối đa và khí SO_2. *Ví dụ:*

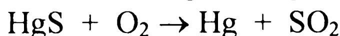


$$4FeS + 7O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4SO_2$$



$$Cu_2S + 2O_2 \rightarrow 2CuO + SO_2$$

Tuy nhiên, khi đốt muối HgS và Ag_2S tạo ra kim loại và giải phóng khí SO_2.

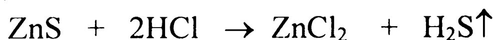


$$HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2$$



$$Ag_2S + O_2 \rightarrow 2Ag + SO_2$$

- Muối sunfua là muối của axit yếu H_2S nên dễ tan trong dung dịch axit mạnh hơn như HCl, H_2SO_4 loãng, ... Tuy nhiên, có một số muối sunfua của kim loại nặng như PbS, CuS, Ag_2S, CdS, ... không tan vì đây là những kết tủa tương đối bền. *Ví dụ:*

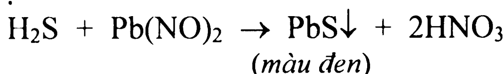


$$ZnS + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2S\uparrow$$



$$CuS + HCl \rightarrow \text{Không xảy ra}$$

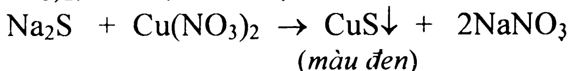
- PbS không tan trong dung dịch axit có tính oxi hóa mạnh như HNO_3 nên có thể dùng dung dịch $Pb(NO_3)_2$ để nhận ra sự có mặt của khí H_2S vì có kết tủa màu đen xuất hiện.



$$H_2S + Pb(NO)_2 \rightarrow PbS\downarrow + 2HNO_3$$

(*màu đen*)

Với dung dịch muối sunfua thì ngoài dung dịch trên có thể dùng thêm các dung dịch $Cu(NO_3)_2$, $FeCl_2$, .. để nhận biết ion S^{2-}. *Ví dụ:*



$$Na_2S + Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuS\downarrow + 2NaNO_3$$

(*màu đen*)

- Nhiều trường hợp để đơn giản hóa trong cách tính toán người ta thường dùng phương pháp quy đổi. *Ví dụ:* Hòa tan hỗn hợp A gồm Fe, FeS_2, FeS, S trong dung dịch H_2SO_4 đặc, nóng (dư) thu được khí SO_2 (sản phẩm khử duy nhất). Khi đó nếu không dùng phương pháp quy đổi ta phải viết viết tới 4 phương trình, việc cân bằng cũng mất rất nhiều thời gian. Tuy nhiên, ta có thể giải nhanh bài toán bằng cách quy hỗn hợp A về bất kì cặp chất nào sau đây: (Fe và S); (Fe và FeS); (Fe và FeS_2); ..... và sử dụng phương pháp bảo toàn electron để giải.

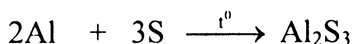
Ví dụ 1. Nung m gam hỗn hợp X gồm bột Al với bột S trong bình kín (không có không khí) đến phản ứng hoàn toàn thu được chất rắn Y. Chia Y thành hai phần bằng nhau. Cho phần 1 tác dụng với nước dư, sinh ra 3,36 lít H_2S (đktc). Hòa tan phần 2 bằng lượng dư dung dịch H_2SO_4 loãng, thu được 6,72 lít (đktc) hỗn hợp hai khí H_2S và H_2.

a) Tính giá trị của m.

b) Cho 0,5m gam X trên tác dụng với dung dịch H_2SO_4 đặc, nóng (dư), thu được V lít SO_2 (sản phẩm khử duy nhất, đktc). Tính V.

Giải

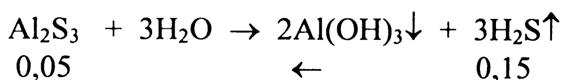
a)



$$2Al + 3S \xrightarrow{t^0} Al_2S_3$$

Vì thu được hỗn hợp hai khí nên Al còn, S hết

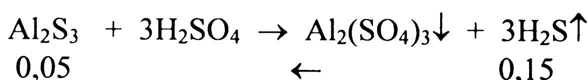
- *Phần 1:* Al không phản ứng



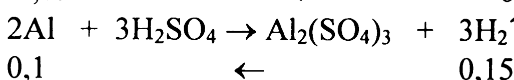
$$Al_2S_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$
$$0{,}05 \quad \leftarrow \quad 0{,}15$$

$\Rightarrow n_S$ ban đầu = 2.0,15 = 0,3 mol

• *Phần 2:*



$$Al_2S_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$
$$0{,}05 \quad \leftarrow \quad 0{,}15$$

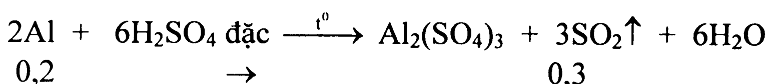


$$2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$$
$$0{,}1 \quad \leftarrow \quad 0{,}15$$

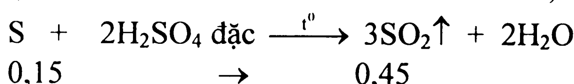
$\Rightarrow n_{Al}$ ban đầu = 2(0,1 + 2.0,05) = 0,4 mol

$\Rightarrow$ m = 27.0,4 + 32.0,3 = 20,4 gam

b)



$$2Al + 6H_2SO_4 \text{ đặc} \xrightarrow{t^0} Al_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$
$$0{,}2 \quad \rightarrow \quad 0{,}3$$



$$S + 2H_2SO_4 \text{ đặc} \xrightarrow{t^0} 3SO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$0{,}15 \quad \rightarrow \quad 0{,}45$$

$\Rightarrow$ V = 0,75.22,4 = 16,8 lít

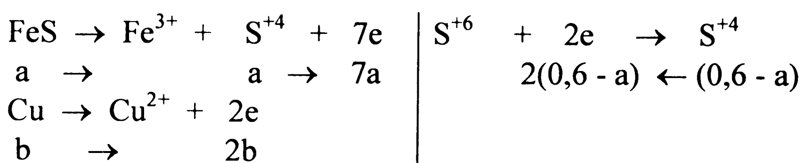
Ví dụ 2. Cho 18,4 gam hỗn hợp X gồm FeS và Cu vào dung dịch H_2SO_4 đặc, nóng (dư), kết thúc phản ứng thu được 13,44 lít SO_2 (đktc).

a) Tính phần trăm khối lượng mỗi chất trong X.

b) Cho 18,4 gam X trên tác dụng với dung dịch H_2SO_4 loãng dư, khí thu được sau phản ứng cho hấp thụ hết vào 150 ml dung dịch NaOH 1M. Tính khối lượng muối thu được sau phản ứng.

Giải

a)



$FeS \rightarrow Fe^{3+} + S^{+4} + 7e$	$S^{+6} + 2e \rightarrow S^{+4}$
$a \rightarrow \quad a \rightarrow 7a$	$2(0{,}6 - a) \leftarrow (0{,}6 - a)$
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$	
$b \rightarrow \quad 2b$	

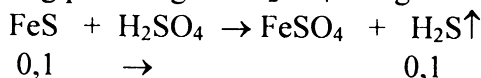
Ta có hệ:

$$\begin{cases} 88a + 64b = 18{,}4 \\ 7a + 2b = 2(0{,}6 - a) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0{,}1 \text{ mol} \\ b = 0{,}15 \text{ mol} \end{cases}$$

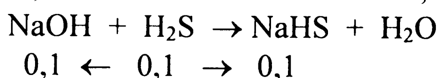
Phần trăm khối lượng mỗi chất trong X:

$$\%m_{FeS} = \frac{88.0{,}1.100\%}{18{,}4} = 47{,}82\% \Rightarrow \%m_{Cu} = 52{,}18\%$$

b) Cu không phản ứng với H_2SO_4 loãng.

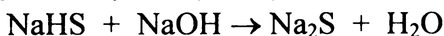


$$FeS + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2S\uparrow$$
$$0{,}1 \quad \rightarrow \quad 0{,}1$$



$$NaOH + H_2S \rightarrow NaHS + H_2O$$
$$0{,}1 \leftarrow 0{,}1 \rightarrow 0{,}1$$

$\Rightarrow n_{NaOH}$ còn = 0,15 - 0,1 = 0,05 mol



$$NaHS + NaOH \rightarrow Na_2S + H_2O$$

$$0,05 \leftarrow \quad 0,05 \rightarrow 0,05$$

$\Rightarrow n_{NaHS}$ còn = 0,15 - 0,05 = 0,1 mol

Khối lượng muối thu được sau phản ứng là

$$m_{Na_2S} = 0,05.78 = 3,9\,gam;\ m_{NaHS} = 56.0,1 = 5,6\,gam$$

Ví dụ 3. Cho 16,75 gam hỗn hợp X gồm $FeCl_3$, $CuCl_2$ vào dung dịch H_2S dư, sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn thu được 9,92 gam chất rắn (bỏ qua sự thủy phân của các ion kim loại). Từ hỗn hợp X có thể điều chế được tối đa bao nhiêu gam kim loại?

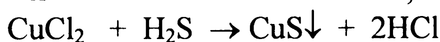
Giải



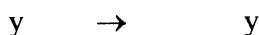
$$2FeCl_3 + H_2S \rightarrow 2FeCl_2 + S\downarrow + 2HCl$$



$$x \quad \rightarrow \quad 0,5x$$



$$CuCl_2 + H_2S \rightarrow CuS\downarrow + 2HCl$$



$$y \quad \rightarrow \quad y$$

Ta có hệ:

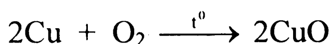
$$\begin{cases} 162,5x + 135y = 16,75 \\ 16x + 96y = 9,92 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,02\,mol \\ y = 0,1\,mol \end{cases}$$

$\Rightarrow m_{kl} = m_{Fe} + m_{Cu} = 0,02.56 + 64.0,1 = 7,52$ gam

Ví dụ 4. Nung một lượng muối sunfua của một kim loại hóa trị không đổi trong bình chứa oxi dư thì thoát ra 5,6 lít khí X (đktc) và chất rắn Y. Chất rắn Y được nung với bột than dư tạo ra 41,4 gam kim loại. Nếu cho toàn bộ khí X đi chậm qua bột Cu dư nung nóng thì thể tích khí giảm đi 20%. Tìm công thức của muối sunfua.

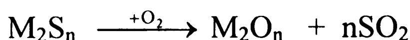
Giải

X gồm SO_2 và O_2 dư



$$2Cu + O_2 \xrightarrow{t^0} 2CuO$$

$$\Rightarrow n_{SO_2} = 0,8.0,25 = 0,2\,mol$$

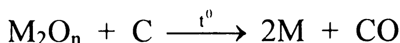


$$M_2S_n \xrightarrow{+O_2} M_2O_n + nSO_2$$

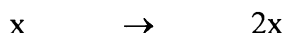


$$x \qquad x \qquad nx$$

$$\Rightarrow n_{SO_2} = nx = 0,2\ (1)$$



$$M_2O_n + C \xrightarrow{t^0} 2M + CO$$



$$x \quad \rightarrow \quad 2x$$

$\Rightarrow 2Mx = 41,4\ (2)$

Từ (1)(2) suy ra :

$$M = \frac{207n}{2} \Rightarrow n = 2 \text{ và } M = 207\ (Pb)$$

$\Rightarrow$ Công thức của muối sunfua là PbS

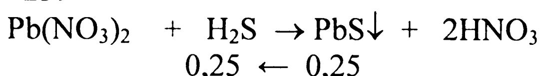
Ví dụ 5. Trộn 17,6 gam bột gồm Mg, Fe với m gam bột S, rồi nung trong không khí sau một thời gian thu được hỗn hợp X. Cho X tác dụng với dung dịch H_2SO_4 loãng (dư) sinh ra 8,96 lít (đktc) hỗn hợp Y gồm hai khí H_2S và H_2. Cho Y đi qua dung dịch $Pb(NO_3)_2$ dư, xuất hiện 59,75 gam kết tủa.

a) Tính m.

b) Tính phần trăm khối lượng mỗi kim loại trong hỗn hợp ban đầu.

Giải

a) $n_{PbS} = \dfrac{59,75}{239} = 0,25\,mol$

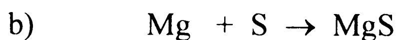


$$Pb(NO_3)_2 + H_2S \rightarrow PbS\downarrow + 2HNO_3$$
$$0,25 \leftarrow 0,25$$

$\Rightarrow n_{H_2} = 0,4 - 0,25 = 0,15$ mol

$\Rightarrow n_S = n_{H_2S} = 0,25$ mol $\Rightarrow m = 32.0,25 = 8$gam

b)

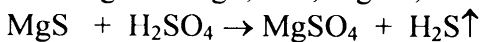


$$Mg + S \rightarrow MgS$$

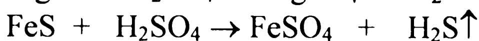


$$Fe + S \rightarrow FeS$$

Chất rắn Y tối đa gồm : MgS, FeS, Mg dư, Fe dư



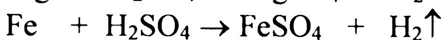
$$MgS + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2S\uparrow$$



$$FeS + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2S\uparrow$$

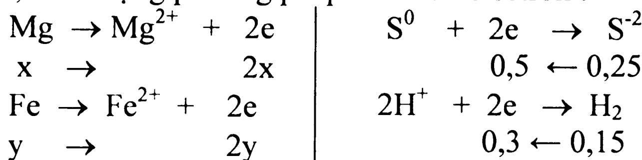


$$Mg + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2\uparrow$$



$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$$

Để đơn giản, ta sử dụng phương pháp bảo toàn electron :



$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$	$S^0 + 2e \rightarrow S^{-2}$
$x \rightarrow 2x$	$0,5 \leftarrow 0,25$
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$
$y \rightarrow 2y$	$0,3 \leftarrow 0,15$

Ta có hệ :

$$\begin{cases} 24x + 56y = 17,6 \\ 2x + 2y = 0,8 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,15 \\ y = 0,25 \end{cases}$$

Phần trăm khối lượng mỗi kim loại trong hỗn hợp ban đầu :

$$\%Mg = \frac{0,15.24.100\%}{17,6} = 20,45\%$$

$$\%Fe = \frac{0,25.56.100\%}{17,6} = 79,55\%$$

Ví dụ 6. Trộn a gam bột kim loại M hoá trị II với b gam bột S thu được 18,8 gam hỗn hợp X. Nung X trong bình kín không có không khí sau một thời gian thu được hỗn hợp Y. Cho Y tác dụng với dung dịch H_2SO_4 loãng dư, sinh ra 5,6 lít (đktc) hỗn hợp khí Z gồm H_2S và H_2 có tỉ khối so với H_2 là 7,4 và còn lại 1,6 gam chất rắn không tan.

a) Tính giá trị của a và b.

b) Xác định tên kim loại M

c) Tính hiệu suất phản ứng giữa M và S.

d) Cho Z lội qua bình đựng dung dịch $Pb(NO_3)_2$ dư. Tính khối lượng kết tủa tạo thành.

Giải

a) $n_Z = \dfrac{5,6}{22,4} = 0,25\,(mol)$; $\overline{M}_Z = 2.7,4 = 14,8\,(gam/mol)$

$\Rightarrow m_Z = 14,8.0,25 = 3,7$ gam

Gọi x, y lần lượt là số mol H_2S và H_2. Ta có hệ :

$$\begin{cases} x + y = 0,25 \\ 34x + 2y = 3,7 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,1 \\ y = 0,15 \end{cases}$$

Chất rắn không tan là S dư

Theo định luật bảo toàn nguyên tố :

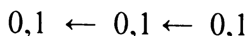
$$n_S \text{ ban đầu} = n_S \text{ dư} + n_{H_2S} = \frac{1,6}{32} + 0,1 = 0,15 \text{ mol}$$

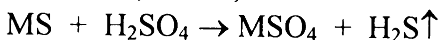
$\Rightarrow b = 32.0,15 = 4,8$ gam

$\Rightarrow a = 18,8 - 4,8 = 14$ gam

b)

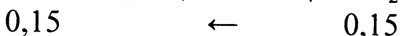

$M + S \rightarrow MS$


$0,1 \leftarrow 0,1 \leftarrow 0,1$


$MS + H_2SO_4 \rightarrow MSO_4 + H_2S\uparrow$


$0,1 \qquad \leftarrow \qquad 0,1$


$M + H_2SO_4 \rightarrow MSO_4 + H_2\uparrow$

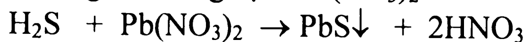

$0,15 \qquad \leftarrow \qquad 0,15$

$\Rightarrow \Sigma n_M = 0,1 + 0,15 = 0,25 \text{ mol} \Rightarrow M = \dfrac{14}{0,25} = 56\,(Fe)$

c) n_{Fe} ban đầu = 0,25 mol > n_S = 0,15 mol nên tính hiệu suất phản ứng theo lượng lưu huỳnh.

$$H = \frac{0,1}{0,15}.100\% = 66,67\%$$

d) H_2 không phản ứng với dung dịch $Pb(NO_3)_2$.


$H_2S + Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbS\downarrow + 2HNO_3$


$0,1 \qquad \rightarrow \qquad 0,1$

$\Rightarrow m_{\text{kết tủa}} = 239.0,1 = 23,9$ gam

Ví dụ 7. Trộn a gam bột kim loại M hoá trị II với b gam bột S thu được 21,05 gam hỗn hợp X. Nung X trong bình kín không có không khí đến phản ứng hoàn toàn thu được hỗn hợp Y. Hoà tan hết Y trong dung dịch HCl dư, sinh ra 5,6 lít hỗn hợp khí Z gồm H_2S và H_2. Tỉ khối của Z so với H_2 là 10,6.

a) Tính giá trị của a, b.

b) Xác định tên kim loại M.

c) Tính thể tích khí O_2 (đktc) cần dùng để đốt cháy hết hỗn hợp Y.

Giải

a) $n_Z = \dfrac{5,6}{22,4} = 0,25$ mol; $\overline{M}_Z = 2.10,6 = 21,2$ gam/mol $\Rightarrow m_Z = 21,2.0,25 = 5,3$ gam

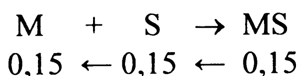
Gọi x, y lần lượt là số mol H_2S và H_2. Ta có hệ :

$$\begin{cases} x + y = 0,25 \\ 34x + 2y = 5,3 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,15 \\ y = 0,1 \end{cases}$$

$\Rightarrow n_S = n_{H_2S} = 0,15$ mol $\Rightarrow b = 32.0,15 = 4,8$ gam

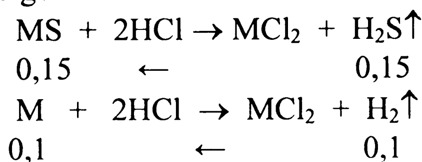
$\Rightarrow a = 21,05 - 4,8 = 16,25$ gam

b)



$$M + S \rightarrow MS$$
$$0,15 \leftarrow 0,15 \leftarrow 0,15$$

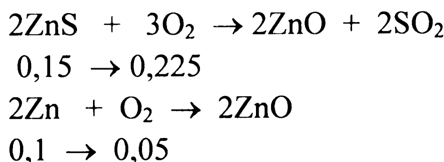
Chất rắn Y gồm MS và M dư



$$MS + 2HCl \rightarrow MCl_2 + H_2S\uparrow$$
$$0,15 \quad \leftarrow \quad 0,15$$
$$M + 2HCl \rightarrow MCl_2 + H_2\uparrow$$
$$0,1 \quad \leftarrow \quad 0,1$$

$\Rightarrow \sum n_M = 0,15 + 0,1 = 0,25$ mol $\Rightarrow M = \dfrac{16,25}{0,25} = 65$ (Zn)

c)



$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$$
$$0,15 \rightarrow 0,225$$
$$2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO$$
$$0,1 \rightarrow 0,05$$

$\Rightarrow n_{O_2}$ cần dùng $= 0,225 + 0,05 = 0,275$ mol

$\Rightarrow V_{O_2}$ cần dùng $= 0,275.22,4 = 6,16$ lít

Ví dụ 8. Hòa tan hết 2,72 gam hỗn hợp X gồm FeS_2, FeS, Fe, CuS và Cu trong 500 ml dung dịch HNO_3 1M, sau khi kết thúc các phản ứng thu được dung dịch Y và 0,07 mol một chất khí thoát ra. Cho Y tác dụng với lượng dư dung dịch $BaCl_2$ thu được 4,66 gam kết tủa. Mặt khác, dung dịch Y có thể hòa tan tối đa m gam Cu. Biết trong các quá trình trên, sản phẩm khử duy nhất của N^{+5} là NO. Tính giá trị của m.

Giải

Quy M về Fe, Cu và S. Ta có:

$$n_S = n_{SO_4^{2-}} = n_{BaSO_4} = \frac{4,66}{233} = 0,02 \text{ mol}$$

$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$

$x \rightarrow x \rightarrow 3x$

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$

$y \rightarrow y \rightarrow 2y$

$S + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e$

$0,02 \rightarrow 0,16 \rightarrow 0,12$

$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$

$0,07 \leftarrow 0,28 \leftarrow 0,21 \leftarrow 0,07$

$\Rightarrow 3x + 2y + 0,12 = 0,21 \Rightarrow 3x + 2y = 0,09$ (1)

Mặt khác: $56x + 64y + 32.0,02 = 2,72 \Rightarrow 56x + 64y = 2,08$ (2)

Giải hệ (1)(2) ta được: $\begin{cases} x = 0,02\,mol \\ y = 0,015\,mol \end{cases}$

n_{HNO_3} ban đầu = 0,5 mol $\Rightarrow n_{H^+}$ còn = 0,5 + 0,16 - 0,28 = 0,38 mol;

$n_{NO_3^-}$ còn = 0,5 - 0,07 = 0,43 mol

$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$

$0,1425 \leftarrow 0,38$

$Cu + 2Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$

$0,01 \leftarrow 0,02$

$\Rightarrow m_{Cu} = 64(0,1425 + 0,01) = 9,76$ gam

DẠNG 6: BÀI TẬP VỀ PHẢN ỨNG KHI CHO SO_2 HOẶC H_2S TÁC DỤNG VỚI DUNG DỊCH KIỀM.

Xét trường hợp H_2S tác dụng với dung dịch NaOH.

Các phản ứng có thể xảy ra:



$H_2S + NaOH \rightarrow NaHS + H_2O$ (1)

Nếu H_2S hết mà NaOH còn



$NaHS + NaOH \rightarrow Na_2S + H_2O$ (2)

Tổng hợp (1)(2) ta được:



$H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S + 2H_2O$ (3)

Để biết muối tạo thành là muối nào, người ta thường căn cứ vào hai cơ sở sau để xác định:

a) Dựa vào phương pháp tiến hành thí nghiệm

- Nếu bài toán cho "H_2S dư đi qua dung dịch kiềm" hoặc "dùng một lượng kiềm tối thiểu hấp thụ vừa hết H_2S" thì cả hai trường hợp này đều cho muối axit.
- Nếu đề bài cho "H_2S đi qua dung dịch kiềm dư" hoặc "cho một lượng kiềm vừa đủ để trung hòa hết H_2S" thì cả hai trường hợp này đều cho muối trung hòa.

b) Dựa vào tỉ lệ số mol của kiềm và axit để biện luận

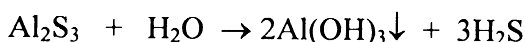
Đặt $T = \dfrac{n_{MOH}}{n_{H_2S}}$

- $0 < T \leqslant 1 \Rightarrow$ Kết thúc phản ứng (1) NaOH hết, H_2S vừa đủ hoặc còn dư $\Rightarrow$ Tạo muối NaHS
- $1 < T < 2 \Rightarrow$ Kết thúc phản ứng (2) NaOH hết, NaHS còn $\Rightarrow$ Tạo muối Na_2S và NaHS
- $2 \leqslant T \Rightarrow$ Kết thúc (2) NaHS hết, NaOH còn hoặc vừa đủ $\Rightarrow$ Tạo muối Na_2S
- Các trường hợp của SO_2, SO_3, H_2SO_4 xét tương tự.

Ví dụ 1. Cho 18,75 gam Al_2S_3 vào 600 ml dung dịch NaOH 2M, sau khi các phản ứng kết thúc, không có khí thoát ra thì số mol của NaOH còn lại là bao nhiêu?

Giải

$$n_{Al_2S_3} = \frac{18,75}{150} = 0,125\,mol\,;\ n_{NaOH} = 1,2\ mol$$



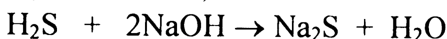
$Al_2S_3 + H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S$

0,125 $\rightarrow$ 0,25 $\rightarrow$ 0,375



$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4]$

0,25 $\rightarrow$ 0,25



$H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S + H_2O$

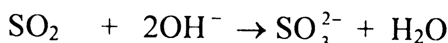
0,375 $\rightarrow$ 0,75

$\Rightarrow n_{NaOH} = 0,25 + 0,75 = 1\ mol \Rightarrow n_{NaOH}$ còn $= 1,2 - 1 = 0,2$ mol

Ví dụ 2. Hấp thụ hết 0,15 mol SO_2 vào dung dịch chứa 0,025 mol NaOH và 0,1 mol $Ba(OH)_2$, kết thúc các phản ứng thu được m gam kết tủa. Tính giá trị của m.

Giải

$$n_{OH^-} = n_{NaOH} + 2n_{Ba(OH)_2} = 0,225\,mol;\ n_{Ba^{2+}} = n_{Ba(OH)_2} = 0,1\,mol$$



$SO_2 + 2OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$

0,1125 $\leftarrow$ 0,225 $\rightarrow$ 0,1125

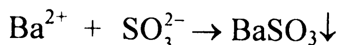
$\Rightarrow n_{SO_2}$ còn $= 0,15 - 0,1125 = 0,0375$ mol



$SO_2 + SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2HSO_3^-$

0,0375 $\rightarrow$ 0,0375 $\rightarrow$ 0,075

$\Rightarrow n_{SO_3^{2-}}$ còn $= 0,1125 - 0,0375 = 0,075$ mol



$Ba^{2+} + SO_3^{2-} \rightarrow BaSO_3\downarrow$

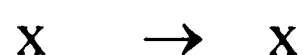
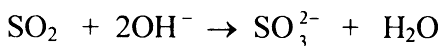
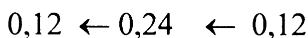
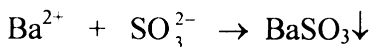
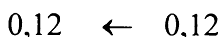
0,075 $\leftarrow$ 0,075 $\rightarrow$ 0,075

$\Rightarrow m_{\text{kết tủa}} = 217.0,075 = 16,275$ gam

Ví dụ 3. Đốt cháy hoàn toàn m gam quặng pirit sắt (chứa 80% FeS_2 về khối lượng, còn lại là tạp chất trơ) bằng một lượng oxi dư. Lấy toàn bộ lượng SO_2 thu được cho hấp thụ hết vào 100 ml dung dịch chứa $Ba(OH)_2$ 1,5M và NaOH 1M thì thu được 26,04 gam kết tủa. Tính giá trị lớn nhất của m.

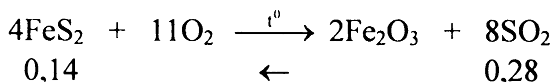
Giải

Vì giá trị lớn nhất của m nên chỉ xét trường hợp OH^- phản ứng hết.


$$SO_2 + OH^- \rightarrow HSO_3^-$$

$$x \rightarrow x$$

$$SO_2 + 2OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$$

$$0,12 \leftarrow 0,24 \leftarrow 0,12$$

$$Ba^{2+} + SO_3^{2-} \rightarrow BaSO_3\downarrow$$

$$0,12 \leftarrow 0,12$$

$\Rightarrow n_{OH^-} = x + 0,24 = 2n_{Ba(OH)_2} + n_{NaOH} = 0,4 \Rightarrow x = 0,16$ mol

$\Rightarrow \Sigma n_{SO_2} = 0,16 + 0,12 = 0,28$ mol


$$4FeS_2 + 11O_2 \xrightarrow{t^0} 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$
$$0,14 \leftarrow 0,28$$

$\Rightarrow m = \dfrac{0,14.120.100}{80} = 21$ gam

Ví dụ 4. Đốt cháy hoàn toàn m gam hỗn hợp X gồm FeS_2 và CuS cần dùng V lít O_2 (đktc), thu được (m - 6,4) gam chất rắn Y. Y phản ứng vừa đủ với 300 ml dung dịch H_2SO_4 1M.

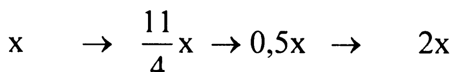
a) Tính giá trị của V.

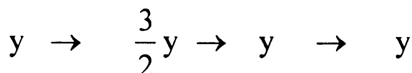
b) Tính phần trăm khối lượng các chất trong Y.

c) Hấp thụ toàn bộ lượng SO_2 thu được ở trên vào 250 ml dung dịch $Ba(OH)_2$ 1M. Tính khối lượng muối thu được sau phản ứng.

Giải

a) Đốt X :


$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

$$x \rightarrow \frac{11}{4}x \rightarrow 0,5x \rightarrow 2x$$

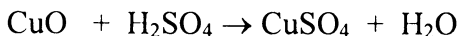
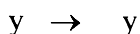
$$2CuS + 3O_2 \rightarrow 2CuO + 2SO_2$$

$$y \rightarrow \frac{3}{2}y \rightarrow y \rightarrow y$$

$\Delta m\downarrow = m_X - m_Y \Rightarrow (120 - 80)x + (96-80)y = m - (m - 6,4) = 6,4$

$\Rightarrow 40x + 16y = 6,4$ (1)

• Y + H_2SO_4 :


$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

$$0,5x \rightarrow 1,5x$$

$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

$$y \rightarrow y$$

$\Rightarrow n_{H_2SO_4} = 1,5x + y = 0,3$ (2)

Giải hệ (1)(2) ta được :

x = 0,1 mol ; y = 0,15 mol

$\Rightarrow n_{O_2} = \frac{11}{4}x + \frac{3}{2}y = 0,5\,mol \Rightarrow V_{O_2} = 0,5.22,4 = 11,2$ lít

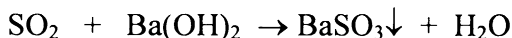
b) $m_Y = m_{Fe_2O_3} + m_{CuO} = 160.0,5.0,1 + 80.0,15 = 20$ gam

Phần trăm khối lượng các chất trong Y là

$$\%Fe_2O_3 = \frac{160.0,05}{20}.100\% = 40\%$$

$$\%CuO = 100\% - 40\% = 60\%$$

c) $n_{Ba(OH)_2} = 0,25.1 = 0,25$ mol ; $n_{SO_2} = 2x + y = 0,35\,mol$



$$SO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaSO_3\downarrow + H_2O$$

$$0,25 \leftarrow 0,25 \rightarrow 0,25$$



$$SO_2 + BaSO_3 + H_2O \rightarrow Ba(HSO_3)_2$$

$$0,1 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,1$$

n_{BaSO_3} còn = 0,25 - 0,1 = 0,15 mol

$\Rightarrow$ Khối lượng muối thu được sau phản ứng là

$$m_{muối} = m_{BaSO_3} + m_{Ba(HSO_3)_2} = 217.0,15 + 299.0,1 = 62,45 \text{ gam}$$

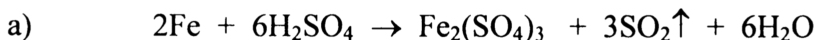
Ví dụ 5. Cho 8,4 gam Fe tan hết trong dung dịch H_2SO_4 đặc, nóng, thu được khí SO_2 và dung dịch X. Cô cạn dung dịch X thu được 36,4 gam muối khan.

a) Tính khối lượng H_2SO_4 đã phản ứng.

b) Cho toàn bộ lượng khí SO_2 thu được ở trên tác dụng với 275 ml dung dịch KOH 1M, sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn thu được dung dịch Y. Tính khối lượng chất tan có trong dung dịch Y.

Giải

a)



$$2Fe + 6H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

$$x \rightarrow 3x \rightarrow 0,5x \rightarrow 1,5x$$



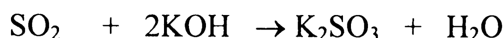
$$Fe + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 3FeSO_4 \quad \text{(nếu có)}$$

$$y \rightarrow y \rightarrow 3y$$

Ta có hệ: $\begin{cases} x + y = \frac{8,4}{56} = 0,15 \\ 400.0,5x + 152.3y = 36,4 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,125 \\ y = 0,025 \end{cases}$

$\Rightarrow n_{H_2SO_4}$ phản ứng = 3x = 3.0,125 = 0,375 mol $\Rightarrow m_{H_2SO_4} = 98.0,375 = 36,75$ gam

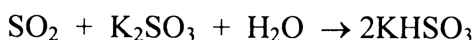
b) $n_{KOH} = 0,275\,mol$; $n_{SO_2} = 1,5.0,125 = 0,1875\,mol$



$$SO_2 + 2KOH \rightarrow K_2SO_3 + H_2O$$

$$0,1375 \leftarrow 0,275 \rightarrow 0,1375$$

$\Rightarrow n_{SO_2}$ dư = 0,1875 - 0,1375 = 0,05 mol



$$SO_2 + K_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2KHSO_3$$

$$0,05 \rightarrow 0,05 \rightarrow 0,1$$

$\Rightarrow n_{K_2SO_3}$ còn = 0,1375 - 0,05 = 0,0875 mol

Khối lượng muối trong dung dịch Y là

$$m_{KHSO_3} = 0,1.120 = 12 \text{ gam}$$

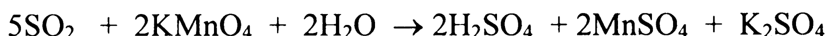
$$m_{K_2SO_3} = 158.0,0875 = 13,825 \text{ gam}$$

DẠNG 7: BÀI TOÁN LIÊN QUAN ĐẾN TÍNH OXI HÓA - KHỬ CỦA SO_2 VÀ H_2S.

- SO_2 vừa thể hiện tính oxi hóa, vừa thể hiện tính khử. Để nhận biết sự có mặt của khí SO_2 có thể dùng dung dịch thuốc tím hoặc dung dịch brom.



$$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$$



$$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4$$

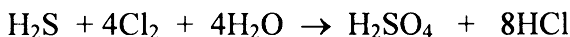
- H_2S thể hiện tính khử mạnh



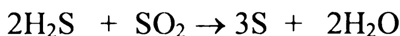
$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5S\downarrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$



$$H_2S + 4Br_2 + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 8HBr$$



$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 8HCl$$

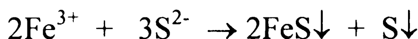


$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$$



$$2FeCl_3 + H_2S \rightarrow 2FeCl_2 + S\downarrow + 2HCl$$

Nếu là muối sunfua thì

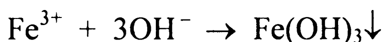


$$2Fe^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow 2FeS\downarrow + S\downarrow$$

Do dung dịch S^{2-} có môi trường kiềm nên ngoài các kết tủa trên thì có một lượng kết tủa $Fe(OH)_3$ sinh ra.



$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$



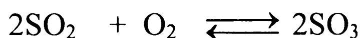
$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$$

Ví dụ 1. Hỗn hợp khí A gồm a mol SO_2 và 5a mol không khí. Nung nóng hỗn hợp A với V_2O_5 xúc tác thu được hỗn hợp khí B. Biết rằng tỉ khối hơi của A so với B bằng 0,93. Tính hiệu suất phản ứng của SO_2 với giả thiết không khí chỉ chứa 80% thể tích là N_2 và 20% thể tích là O_2.

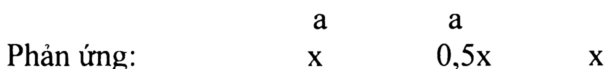
Giải

Theo đề bài: $n_{N_2} = 4a$ mol ; $n_{O_2} = a$ mol

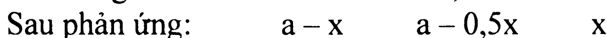
Phương pháp hoá học :



$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$



	$2SO_2$	O_2	$2SO_3$
	a	a	
Phản ứng:	x	0,5x	x
Sau phản ứng:	a – x	a – 0,5x	x



Ta có: $n_A = n_{SO_2} + n_{O_2} + n_{N_2} = a + a + 4a = 6a$ mol

$n_B = a - x + a - 0,5x + x + 4a = 6a - 0,5x$

Tỉ khối của A so với B :

$$d_{A/B} = \frac{M_A}{M_B} = \frac{n_B}{n_A} \Rightarrow \frac{6a - 0,5x}{6a} = 0,93 \Rightarrow \frac{x}{a} = 0,84$$

Vậy :

$$H = \frac{x}{a}.100\% = 0,84.100\% = 84\%$$

Ví dụ 2. X là hỗn hợp của SO_2 và O_2, có tỉ khối so với H_2 là 22,4. Nung nóng X một thời gian trong bình kín có xúc tác thích hợp, thu được hỗn hợp khí Y có tỉ khối so với H_2 là 26,67. Tính hiệu suất tổng hợp SO_3.

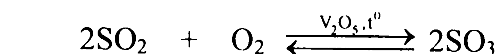
Giải

$\overline{M}_X = 44,8$ gam/mol. Cho $n_X = 1$ mol

Goi x là số mol $SO_2 \Rightarrow n_{O_2} = (1 - x)$ mol

$\Rightarrow 64x + 32(1-x) = 44,8 \Rightarrow x = 0,4$ mol $\Rightarrow n_{O_2} = 0,6$ mol

$\Rightarrow m_X = m_Y = 44,8$ gam $\Rightarrow n_Y = \dfrac{44,8}{2.26,67} = 0,84$ mol



$$2SO_2 + O_2 \underset{}{\overset{V_2O_5,t^0}{\rightleftharpoons}} 2SO_3$$

bđ: 0,4   0,6

pư: 2x   x   2x

còn: 0,4 - 2x   0,6 - x   2x

$\Rightarrow n_Y = 0,4 - 2x + 0,6 - x + 2x = 0,84 \Rightarrow x = 0,16$ mol

$\Rightarrow$ Hiệu suất phản ứng:

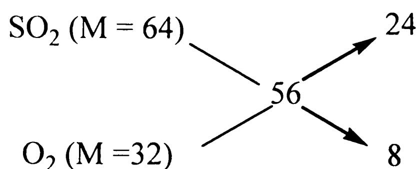
$$H = \frac{2.0,16.100\%}{0,4} = 80\%$$

Ví dụ 3. Hỗn hợp X gồm SO_2 và O_2 có tỉ khối so với H_2 bằng 28. Nung nóng hỗn hợp X một thời gian (có xúc tác V_2O_5) thu được hỗn hợp Y có tỉ khối so với X bằng 16/13. Tính hiệu suất của phản ứng tổng hợp SO_3.

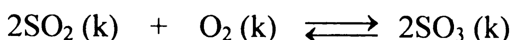
Giải

Cho $n_X = 1$ mol $\Rightarrow m_X = m_Y = 56$ gam

Đặt: $n_{SO_2} = a\,(mol); n_{O_2} = b\,(mol)$. Ta có hệ:



$$\Rightarrow \frac{n_{SO_2}}{n_{O_2}} = \frac{3}{1} \Rightarrow n_{SO_2} = 0,75\,mol;\ n_{O_2} = 0,25\,mol$$


$$2SO_2\,(k) + O_2\,(k) \rightleftarrows 2SO_3\,(k)$$

bđ: 0,75   0,25

pư: 2x   x   2x

còn: (0,75 - 2x)   (0,25 - x)   2x

$\Rightarrow n_Y = (0,75 - 2x) + (0,25 - x) + 2x = 1 - x$

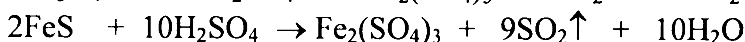
$$\Rightarrow d(Y/X) = \frac{\overline{M}_Y}{\overline{M}_X} = \frac{n_X}{n_Y} \Rightarrow \frac{16}{13} = \frac{1}{1-x} \Rightarrow x = 0,1875 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow H = \frac{0,1875.100\%}{0,25} = 75\%$$

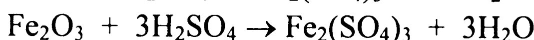
Ví dụ 4. Cho hỗn hợp gồm Fe_3O_4, FeS, Fe, Fe_2O_3, Cu tác dụng với dung dịch H_2SO_4 đặc, nóng (dư) thu được dung dịch B và khí A (sản phẩm khử duy nhất). Dẫn A qua dung dịch $KMnO_4$ và cho bột đồng tới dư vào dung dịch B. Viết các phương trình phản ứng hoá học có thể xảy ra.

Giải


$$2Fe_3O_4 + 10H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 10H_2O$$

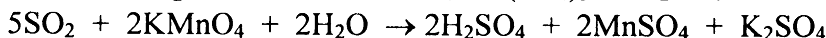

$$2FeS + 10H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 9SO_2\uparrow + 10H_2O$$


$$2Fe + 6H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$


$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$


$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

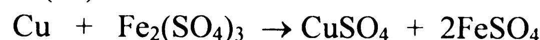
Khí A là SO_2; dung dịch B chứa $CuSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ và H_2SO_4 dư


$$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4$$

• B + Cu :

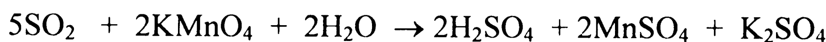

$$Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

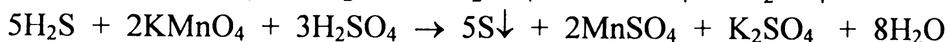
Nếu nồng độ H_2SO_4 chuyển từ đặc sang loãng thì phản ứng trên dừng lại và Cu khử muối sắt (III) :


$$Cu + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4 + 2FeSO_4$$

Ví dụ 5. Hòa tan hết 17,55 gam hỗn hợp Mg, Al trong 150 gam dung dịch H_2SO_4 98% thu được dung dịch X và hỗn hợp khí Y gồm H_2S và SO_2. Cho Y lội chậm qua bình đựng dung dịch $KMnO_4$ (dư) thấy có 4,8 gam kết tủa xuất hiện, lọc tách kết tủa, cho nước lọc tác dụng với dung dịch $BaCl_2$ (dư) thu được 52,425 gam kết nữa. Tính nồng độ phần trăm của H_2SO_4 trong X và phần trăm khối lượng của Mg trong hỗn hợp ban đầu.

Giải

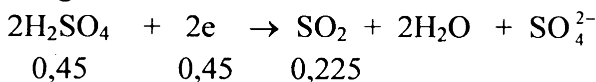

$$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4$$


$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5S\downarrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

0,15 ⟵   0,09 ← 0,15

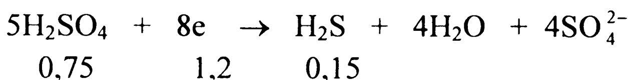
$$\text{Theo ĐLBTNT} \Rightarrow n_{SO_2} = n_{BaSO_4} = \frac{52,425}{233} = 0,225 \text{(mol)}$$

Bán phản ứng khử:



$$2H_2SO_4 + 2e \rightarrow SO_2 + 2H_2O + SO_4^{2-}$$

0,45   0,45   0,225



$$5H_2SO_4 + 8e \rightarrow H_2S + 4H_2O + 4SO_4^{2-}$$

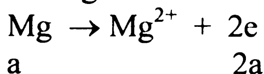
0,75   1,2   0,15

$$\Rightarrow n_{H_2SO_4} = 0,45 + 0,75 = 1,2(mol) \Rightarrow n_{H_2SO_4} \text{còn} = \frac{150.98}{98.100} - 1,2 = 0,3(mol)$$

Theo ĐLBTKL: $m_X = 17,55 + 150 - (64.0,225 + 34.0,15) = 148,05$ gam

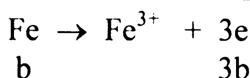
$$\Rightarrow C\% (H_2SO_4) = \frac{0,3.98.100\%}{148,05} = 19,86\%.$$

Bán phản ứng oxi hoá:



$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$$

a   2a



$$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$$

b   3b

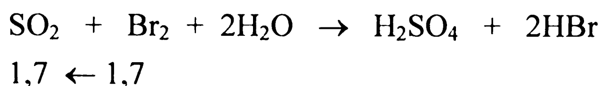
Ta có hệ:

$$\begin{cases} 2a + 3b = 1,65 \\ 24a + 27b = 17,55 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0,45(mol) \\ b = 0,25(mol) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \%Mg = \frac{24.0,45.100\%}{17,55} = 61,54\%$$

Ví dụ 6. Hòa tan hết 82 gam hỗn hợp X gồm $FeCO_3$, FeS_2 và Fe_3O_4 trong 300 gam dung dịch H_2SO_4 98% (vừa đủ), thu được dung dịch Y và 44,8 lít hỗn hợp khí Z. Cho Z đi qua bình đựng dung dịch brom (dư), thấy có 272 gam brom bị mất màu. Tính phần trăm số mol của Fe_3O_4 trong X và nồng độ phần trăm của H_2SO_4 trong Y.

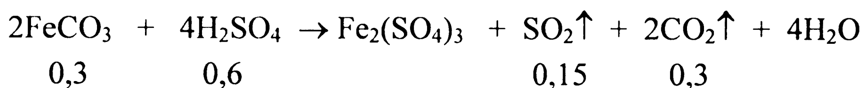
Giải



$$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$$

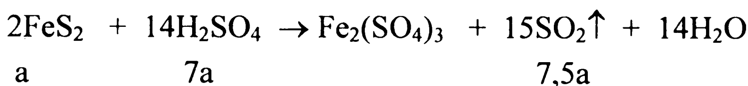
1,7 ← 1,7

$$\Rightarrow n_{CO_2} = \frac{44,8}{22,4} - 1,7 = 0,3(mol) \Rightarrow n_{FeCO_3} = 0,3(mol)$$



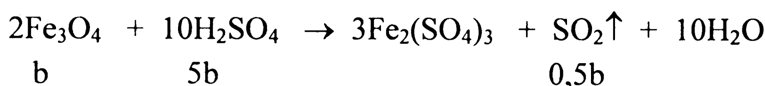
$$2FeCO_3 + 4H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 2CO_2\uparrow + 4H_2O$$

0,3   0,6   0,15   0,3



$$2FeS_2 + 14H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 15SO_2\uparrow + 14H_2O$$

a   7a   7,5a



$$2Fe_3O_4 + 10H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 10H_2O$$

b   5b   0,5b

Ta có hệ:

$$\begin{cases} 116.0,3 + 120a + 232b = 82 \\ 0,45 + 7,5a + 0,5b = 2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 0,2 \\ b = 0,1 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \%Fe_3O_4 = \frac{0,1}{0,1 + 0,2 + 0,3}.100\% = 16,67\%$$

$$\Rightarrow n_{H_2SO_4} \text{còn} = \frac{300.98}{98.100} - (0,6 + 1,4 + 0,5) = 0,5(mol);$$

m_Y = (300 + 82) - (64.1,7+0,3.44) = 260 gam

$$\Rightarrow C\%\ (H_2SO_4) = \frac{0,5.98.100\%}{260} = 18,84\%$$

Ví dụ 7. Hỗn hợp A gồm bột S và Mg. Đun nóng A trong điều kiện không có không khí, sau đó làm nguội và cho sản phẩm tác dụng với dung dịch HCl (dư) thu được 2,987 lít khí B có tỉ khối so với không khí bằng 0,8966. Đốt cháy hết khí B, sau đó cho toàn bộ sản phẩm vào 100 ml H_2O_2 5% (D = 1g/ml) thu được dung dịch D. Xác định % khối lượng các chất trong A và nồng độ % các chất trong dung dịch D. Cho thể tích các chất khí đo ở điều kiện tiêu chuẩn.

Giải

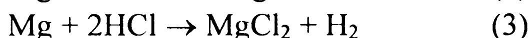
Phương trình phản ứng:



$S + Mg \rightarrow MgS$ (1)



$MgS + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2S$ (2)



$Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2$ (3)

$\overline{M}_B = 0,8966 \times 29 = 26 \Rightarrow$ B chứa H_2S và H_2 [Mg có dư sau phản ứng (1)]

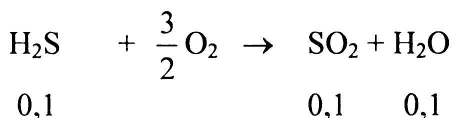
Gọi x và y lần lượt là số mol khí H_2S và H_2, ta có :

$$\begin{cases} x + y = \dfrac{2,987}{22,4} \\ \dfrac{34x + 2y}{x + y} = 26 \end{cases}$$

Giải ra ta có x = 0,1 ; $y = \dfrac{0,1}{3}$.

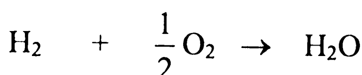
Từ (1), (2), (3) ta có:

$$\%m_S = \frac{0,1.32}{\left(0,1 + \dfrac{0,1}{3}\right).24 + 0,1.32}.100\% = 50\%\ ;\ \%m_{Mg} = 50\%$$



$$H_2S + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$$

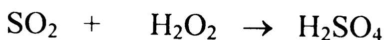
0,1   0,1   0,1



$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$$



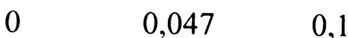
0,033 0,033



$$SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$$



0,1 0,147



0 0,047 0,1

$m_{dd\,D} = 100 + 64.0,1 + 18.0,133 = 108,794$ gam

$$C\%_{H_2SO_4} = \frac{98.0,1.100\%}{108,794} = 9\%$$

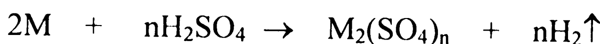
$$C\%_{H_2O_2} = \frac{34.0,047.100\%}{108,794} = 1,47\%$$

DẠNG 8: BÀI TẬP VỀ AXIT SUNFURIC

Phương pháp:

- Axit H_2SO_4 loãng có tính axit mạnh (tương tự như HCl)

- Với kim loại ⇒ muối sunfat + H_2



$$2M + nH_2SO_4 \rightarrow M_2(SO_4)_n + nH_2\uparrow$$

(M đứng trước H_2, n là số oxi hóa thấp nhất của kim loại)

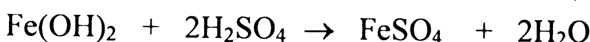
- Với oxit bazơ, bazơ ⇒ muối + H_2O



$$FeO + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2O$$

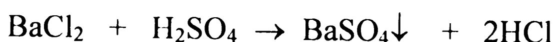


$$Fe_3O_4 + 4H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$

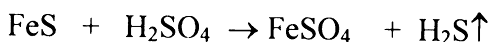


$$Fe(OH)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + 2H_2O$$

- Với muối ⇒ muối mới + axit mới



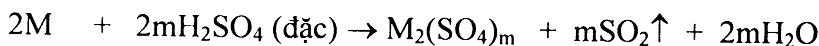
$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$$



$$FeS + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2S\uparrow$$

- Axit H_2SO_4 đặc có tính oxi hóa mạnh

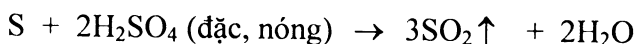
- Với kim loại (trừ Pt, Au)



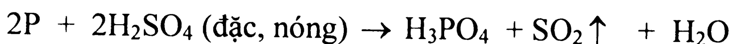
$$2M + 2mH_2SO_4 \text{ (đặc)} \rightarrow M_2(SO_4)_m + mSO_2\uparrow + 2mH_2O$$

(m là hóa trị cao nhất của M. Al, Fe, Cr bị thụ động hóa trong H_2SO_4 đặc, nguội)

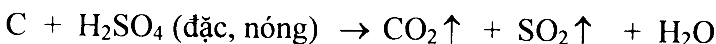
- Với phi kim



$$S + 2H_2SO_4 \text{ (đặc, nóng)} \rightarrow 3SO_2\uparrow + 2H_2O$$



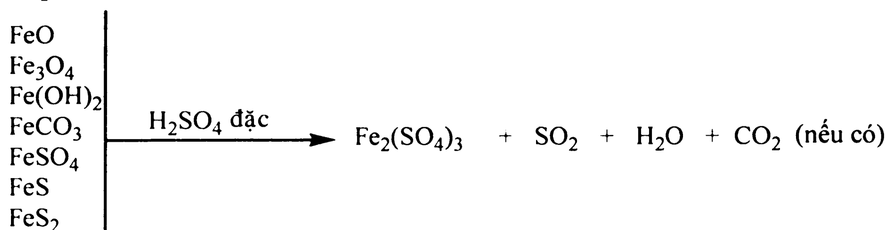
$$2P + 2H_2SO_4 \text{ (đặc, nóng)} \rightarrow H_3PO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$



$$C + H_2SO_4 \text{ (đặc, nóng)} \rightarrow CO_2\uparrow + SO_2\uparrow + H_2O$$

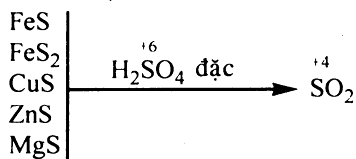
- Với hợp chất có tính khử

+ Các hợp chất $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{3+}$



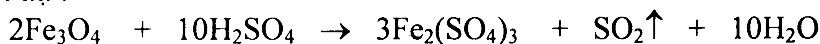
$$\left.\begin{array}{l} FeO \\ Fe_3O_4 \\ Fe(OH)_2 \\ FeCO_3 \\ FeSO_4 \\ FeS \\ FeS_2 \end{array}\right| \xrightarrow{H_2SO_4 \text{ đặc}} Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + H_2O + CO_2 \text{ (nếu có)}$$

+ Các hợp chất S^{-1}, $S^{-2} \rightarrow S^{+4}$



$$\left.\begin{array}{l} FeS \\ FeS_2 \\ CuS \\ ZnS \\ MgS \end{array}\right| \xrightarrow{H_2\overset{+6}{S}O_4 \text{ đặc}} \overset{+4}{S}O_2$$

Ví dụ :



$$2Fe_3O_4 + 10H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 10H_2O$$



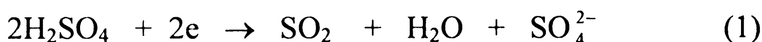
$$2Fe(OH)_2 + 4H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 6H_2O$$



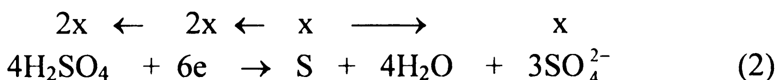
$$2FeS_2 + 14H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 15SO_2\uparrow + 14H_2O$$

• Cách tính nhanh số ml anion SO_4^{2-} tạo muối và số mol axit H_2SO_4 tham gia phản ứng trong phản ứng oxi - hóa khử

Không phụ thuộc vào bản chất và số lượng các kim loại, ta luôn có các bán phản ứng khử:

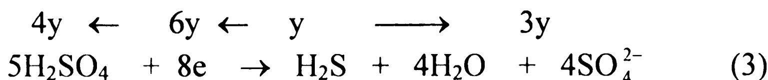


$$2H_2SO_4 + 2e \rightarrow SO_2 + H_2O + SO_4^{2-} \quad (1)$$



$$2x \leftarrow 2x \leftarrow x \longrightarrow x$$

$$4H_2SO_4 + 6e \rightarrow S + 4H_2O + 3SO_4^{2-} \quad (2)$$



$$4y \leftarrow 6y \leftarrow y \longrightarrow 3y$$

$$5H_2SO_4 + 8e \rightarrow H_2S + 4H_2O + 4SO_4^{2-} \quad (3)$$



$$5z \leftarrow 8z \leftarrow z \longrightarrow 4z$$

$$\Rightarrow n_{SO_4^{2-}} \text{ tạo muối} = n_{SO_2} + 3n_S + 4n_{H_2S} = \frac{2}{2}n_{SO_2} + \frac{6}{2}n_S + \frac{8}{2}n_{H_2S}$$

$$= \Sigma\frac{a}{2}n_X \text{ (a là số electron mà } S^{+6} \text{ nhận vào để tạo ra sản phẩm khử X)}$$

Chú ý:

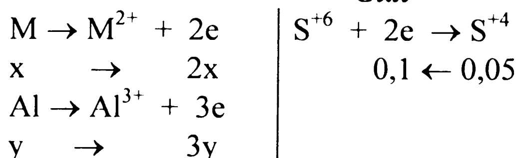
• $n_{SO_4^{2-}}$ tạo muối $= \Sigma\frac{a}{2}n_X$

• $n_{H_2SO_4}$ phản ứng $= 2n_{SO_2} + 4n_S + 5n_{H_2S}$

(Hai biểu thức trên chỉ áp dụng nếu hỗn hợp đầu là các kim loại. Trường hợp hỗn hợp không hoàn toàn là kim loại thì ta dùng phương pháp qui đổi nguyên tố để giải nhanh)

Ví dụ 1. Cho 1,74 gam hỗn hợp X gồm kim loại M (nhóm IIA) và Al tác dụng hết với dung dịch H_2SO_4 đặc nóng, dư thu được 0,05 mol SO_2 (sản phẩm khử duy nhất). Mặt khác, cho 2,1 gam M phản ứng hết với lượng dư dung dịch HCl thì thể tích khí H_2 thu được vượt quá 1,12 lít (đktc). Xác định kim loại M.

Giải



$M \rightarrow M^{2+} + 2e$	$S^{+6} + 2e \rightarrow S^{+4}$
$x \rightarrow 2x$	$0,1 \leftarrow 0,05$
$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$	
$y \rightarrow 3y$	

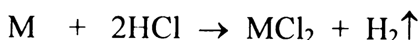
$\Rightarrow 2x + 3y = 0,1$ (1)

Mặt khác:

$Mx + 27y = 1,74$ (2)

Từ (1) và (2) ta rút ra:

$$x = \frac{0,84}{M-18} < 0,05 \Rightarrow M > 34,8\ (*)$$



$$M + 2HCl \rightarrow MCl_2 + H_2\uparrow$$

$$\frac{2,1}{M} \rightarrow \frac{2,1}{M}$$

$$\Rightarrow n_{H_2} = \frac{2,1}{M} > 0,05 \Rightarrow M < 42\ (**)$$

(*) và (**) $\Rightarrow 34,8 < M < 42 \Rightarrow M = 40$ (Ca)

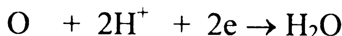
Ví dụ 2. Cho 39,2 gam hỗn hợp M gồm Fe, FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, CuO và Cu (trong đó oxi chiếm 18,367% về khối lượng) tác dụng với 500 ml dung dịch H_2SO_4 nồng độ a mol/l, thu được 0,4 mol SO_2 (sản phẩm khử duy nhất của S^{+6}). Tính giá trị của a. Biết lượng axit lấy dư 20% so với lượng cần thiết.

Giải

Quy M về Fe, Cu và O. Ta có:

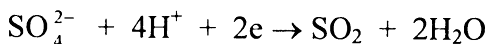
$$n_O = \frac{39,2.18,367}{16.100} = 0,45\,mol$$

Các bán phản ứng khử:



$$O + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$$

$$0,45 \rightarrow 0,9$$



$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightarrow SO_2 + 2H_2O$$

$$1,6 \leftarrow 0,4$$

$$\Rightarrow n_{H_2SO_4} = \frac{1}{2}n_{H^+} = 2,5\ mol \Rightarrow n_{H_2SO_4}\ \text{ban đầu} = 2,5.1,2 = 3\ mol$$

$$\Rightarrow a = \frac{3}{0,5} = 6M$$

Ví dụ 3. Dẫn luồng khí CO đi qua hỗn hợp gồm CuO, Fe_2O_3, Al_2O_3 và ZnO đun nóng, sau một thời gian thu được chất rắn X và hỗn hợp khí Y. Cho Y lội chậm qua bình đựng dung dịch $Ba(OH)_2$ dư, kết thúc phản ứng thu được 49,25 gam kết tủa. Cho toàn bộ X phản ứng với lượng dư dung dịch H_2SO_4 đặc nóng, kết thúc các phản ứng thu được V lít khí SO_2 (sản phẩm khử duy nhất, đktc). Tính giá trị của V.

Giải

$$n_{CO_2} = n_{BaCO_3} = \frac{49,25}{197} = 0,25\,mol$$

$\overset{+2}{C} \rightarrow \overset{+4}{C} + 2e$	$\overset{+6}{S} + 2e \rightarrow \overset{+4}{S}$
$0,25 \rightarrow 0,5$	$0,5 \rightarrow 0,25$

$\Rightarrow V = 0,25.22,4 = 5,6$ lít

Ví dụ 4. Cho m gam bột Fe vào 50 ml dung dịch $CuSO_4$ 1M, sau phản ứng thu được dung dịch X và 4,88 gam chất rắn Y. Cho 4,55 gam bột Zn vào dung dịch X, kết thúc phản ứng thu được 4,1 gam chất rắn Z và dung dịch chứa một muối duy nhất. Tính giá trị của m.

Giải

Muối duy nhất là $ZnSO_4 \Rightarrow n_{Zn}$ phản ứng $= n_{ZnSO_4} = n_{CuSO_4} = 0,05\,mol$

$\Rightarrow n_{Zn}$ còn $= \frac{4,55}{65} - 0,05 = 0,02$ mol

Dễ thấy: $m_{Fe} + m_{Cu} + m_{Zn}$ dư $= m_Y + m_Z$

$\Rightarrow m = 4,88 + 4,1 - 65.0,02 - 64.0,05 = 4,48$ gam

Ví dụ 5. Hỗn hợp X gồm các kim loại Mg, Al, Zn. Lấy m gam hỗn hợp X tác dụng hết với dung dịch HCl dư thu được 6,72 lít khí (ở đktc). Cũng lấy m gam X tác dụng hết với dung dịch H_2SO_4 đặc, nóng, dư thu được V lít khí SO_2 (sản phẩm khử duy nhất, ở đktc) và (m + a) gam muối. Tính giá trị của V và a.

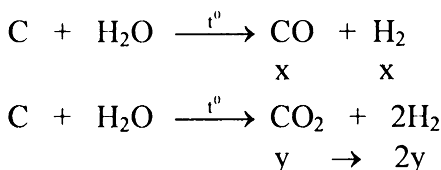
Giải

$n_{SO_2} = n_{H_2} = 0,3$ mol $\Rightarrow V_{SO_2} = 0,3.22,4 = 6,72$ lít

$n_{SO_4^{2-}}$ tạo muối $= n_{SO_2} = 0,3$ mol $\Rightarrow a = 0,3.96 = 28,8$ gam

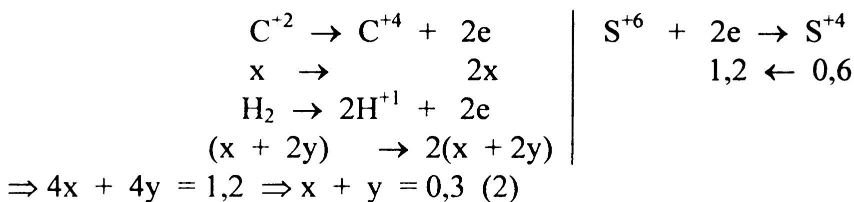
Ví dụ 6. Cho hơi nước đi qua than nóng đỏ thu được 0,8 mol hỗn hợp khí X gồm CO, CO_2 và H_2. Cho toàn bộ X phản ứng hết với CuO dư, đun nóng thu được hỗn hợp chất rắn Y. Hòa tan hết Y bằng dung dịch H_2SO_4 đặc, dư thu được 0,6 mol khí SO_2 (sản phẩm khử duy nhất). Tính tỉ khối của X so với H_2.

Giải



$$C + H_2O \xrightarrow{t^0} CO + H_2$$
$$x \qquad x$$
$$C + H_2O \xrightarrow{t^0} CO_2 + 2H_2$$
$$y \rightarrow 2y$$

$\Rightarrow n_X = 2x + 3y = 0,8$ (1)



$$C^{+2} \rightarrow C^{+4} + 2e \qquad\qquad S^{+6} + 2e \rightarrow S^{+4}$$
$$x \rightarrow 2x \qquad\qquad 1{,}2 \leftarrow 0{,}6$$
$$H_2 \rightarrow 2H^{+1} + 2e$$
$$(x + 2y) \rightarrow 2(x + 2y)$$

$\Rightarrow 4x + 4y = 1{,}2 \Rightarrow x + y = 0{,}3$ (2)

Giải hệ (1)(2) ta được: $\begin{cases} x = 0{,}1\,mol \\ y = 0{,}2\,mol \end{cases}$

$$\Rightarrow m_X = 28.0{,}1 + 44.0{,}2 + 2.(0{,}1 + 2.0{,}2) = 12{,}6 \text{ gam}$$

$$\Rightarrow \overline{M}_X = \frac{12{,}6}{0{,}8} = 15{,}75\,\text{gam/mol} \Rightarrow d(X/H_2) = \frac{15{,}75}{2} = 7{,}875 \text{ gam/mol}$$

Ví dụ 7. Cho m gam hỗn hợp kim loại gồm Al, Mg, Zn phản ứng hết với dung dịch H_2SO_4 loãng, dư thì thu được dung dịch X chứa 61,4 gam muối sunfat và 5m/67 gam khí H_2. Tính giá trị của m.

Giải

$$n_{H_2SO_4} = n_{H_2} = n_{SO_4^{2-}} = \frac{5m}{134}\,mol$$

$$\Rightarrow m_{kl} + m_{SO_4^{2-}} = m_{muối} \Rightarrow m + \frac{96.5m}{134} = 61{,}4 \Rightarrow m = 13{,}4 \text{ gam}$$

Ví dụ 8. Cho 39,6 gam hỗn hợp gồm K_2CO_3 và $KHSO_3$ vào 147 gam dung dịch H_2SO_4 20%, đun nóng đến khi kết thúc các phản ứng thu được dung dịch X. Dung dịch X chứa các chất tan nào?

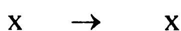
Giải

$$n_{H_2SO_4} = \frac{147.20}{98.100} = 0{,}3\,mol$$

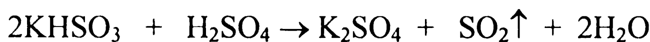
Giả sử hỗn hợp hai muối phản ứng hết và axit vừa hết. Ta có:



$$K_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$



$$x \rightarrow x$$



$$2KHSO_3 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$



$$y \rightarrow 0{,}5y$$

Ta có hệ:

$$\begin{cases} 138x + 120y = 39{,}6 \\ x + 0{,}5y = 0{,}3 \end{cases}$$

Nếu $KHSO_3$ còn, H_2SO_4 hết thì $138x + 120y_1 < 39{,}6$

Do $x + 0{,}5y_1 = 0{,}3 \Rightarrow 138x + 69y_1 = 41{,}4$ (vô lí)

Vậy H_2SO_4 còn $\Rightarrow$ Chất tan trong dung dịch X là K_2SO_4 và H_2SO_4 dư.

Ví dụ 9. Cho 12,3 gam hỗn hợp X gồm kim loại M và Cu (trong đó M chiếm 21,95% về khối lượng) vào 100 gam dung dịch H_2SO_4 98% đun nóng, kết thúc phản ứng thu được dung dịch Y và 6,72 lít SO_2 (đktc).

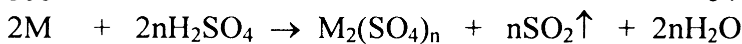
a) Xác định tên kim loại M.

b) Tính nồng độ phần trăm của các chất trong dung dịch Y.

c) Tính thể tích dung dịch NaOH 1M cần dùng để phản ứng vừa đủ với dung dịch Y.

Giải

a) $m_M = \dfrac{12,3.21,95}{100} = 2,7$ gam ; $m_{Cu} = 12,3 - 2,7 = 9,6$ gam $\Rightarrow n_{Cu} = \dfrac{9,6}{64} = 0,15$ mol


$$2M + 2nH_2SO_4 \rightarrow M_2(SO_4)_n + nSO_2\uparrow + 2nH_2O$$


$$a \rightarrow na \rightarrow 0,5a \rightarrow 0,5na$$


$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$


$$0,15 \rightarrow 0,3 \rightarrow 0,15 \rightarrow 0,15$$

$\Rightarrow Ma + 64.0,15 = 12,3 \Rightarrow Ma = 2,7$ (1)

$n_{SO_2} = 0,5na + 0,15 = 0,3 \Rightarrow na = 0,3$ (2)

Từ (1)(2) $\Rightarrow M = 9n \Rightarrow n = 3$ và $M = 27$ (Al)

b) $m_{dd\,Y} = 12,3 + 100 - 64.0,3 = 93,1$ gam ; $n_{H_2SO_4}$ ban đầu $= \dfrac{100.98}{100.98} = 1$ mol

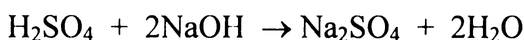
$n_{H_2SO_4}$ phản ứng $= 0,3 + 0,3 = 0,6$ mol $\Rightarrow n_{H_2SO_4}$ còn $= 1 - 0,6 = 0,4$ mol

Nồng độ phần trăm của các chất trong Y là

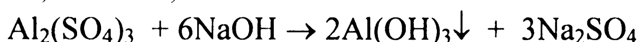
$$C_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{0,5.0,1.342.100\%}{93,1} = 18,36\%$$

$$C_{CuSO_4} = \frac{0,15.160.100\%}{93,1} = 25,779\%$$

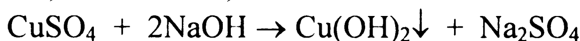
c)

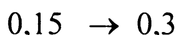

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$


$$0,4 \rightarrow 0,8$$


$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$$


$$0,05 \rightarrow 0,3$$


$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$


$$0,15 \rightarrow 0,3$$

$\Rightarrow V_{dd\,NaOH} = \dfrac{1,4}{1} = 1,4$ lít

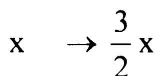
Ví dụ 10. Chia m gam hỗn hợp X gồm Fe, Cu thành hai phần bằng nhau. Cho phần 1 tác dụng vừa đủ với 6,72 lít Cl_2 (đktc). Hoà tan hết phần 2 trong 80 gam dung dịch H_2SO_4 98% đun nóng, thu được dung dịch Y và V lít SO_2 (đktc). Cho Y tác dụng với dung dịch NaOH dư, lọc kết tủa nung trong không khí đến khối lượng không đổi còn lại 20 gam chất rắn khan.

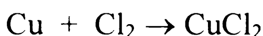
a) Tính m và V.

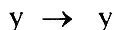
b) Tính nồng độ phần trăm các chất trong Y.

Giải

a) • Phần 1: $2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$


$$x \rightarrow \frac{3}{2}x$$

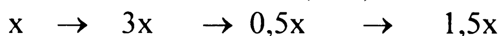

$$Cu + Cl_2 \rightarrow CuCl_2$$


$$y \rightarrow y$$

$$\Rightarrow n_{Cl_2} = \frac{3}{2}x + y = \frac{6,72}{22,4} = 0,3 \quad (1)$$

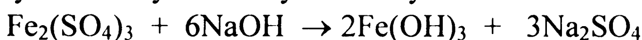
• Phần 2: $n_{H_2SO_4}$ ban đầu $= \dfrac{80.98}{100.98} = 0,8$ mol

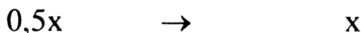

$$2Fe + 6H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

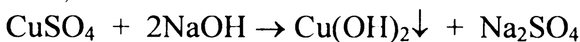

$$x \rightarrow 3x \rightarrow 0,5x \rightarrow 1,5x$$

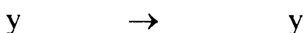

$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

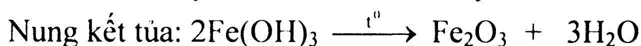

$$y \rightarrow 2y \rightarrow y \rightarrow y$$


$$Fe_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3Na_2SO_4$$

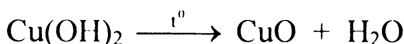

$$0,5x \rightarrow x$$

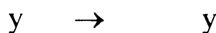

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$


$$y \rightarrow y$$


Nung kết tủa: $2Fe(OH)_3 \xrightarrow{t^0} Fe_2O_3 + 3H_2O$


$$x \rightarrow 0,5x$$


$$Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^0} CuO + H_2O$$


$$y \rightarrow y$$

$\Rightarrow m_{oxit} = m_{Fe_2O_3} + m_{CuO} \Rightarrow 160.0,5x + 80y = 20 \Rightarrow x + y = 0,25 \quad (2)$

Giải hệ (1)(2) ta được: $x = 0,1$ mol ; $y = 0,15$ mol

$\Rightarrow m = 2.(56.0,1 + 64.0,15) = 30,4$ gam

$n_{SO_2} = 1,5x + y = 1,5.0,1 + 0,15 = 0,3$ mol

$\Rightarrow V_{SO_2} = 0,3.22,4 = 6,72$ lít

b) $m_{ddY} = 80 + 15,2 - 64.0,3 = 76$ gam ;

$n_{H_2SO_4}$ phản ứng $= 3x + 2y = 3.0,1 + 2.0,15 = 0,6$ mol

$\Rightarrow n_{H_2SO_4}$ còn $= 0,8 - 0,6 = 0,2$ mol

Nồng độ phần trăm của các chất trong dung dịch Y là

$$C\%_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{0,05.400.100\%}{76} = 26,31\%$$

$$C\%_{CuSO_4} = \frac{0,15.160.100\%}{76} = 31,57\%$$

$$C\%_{H_2SO_4} = \frac{0,2.98.100\%}{76} = 25,78\%$$

C. BÀI TẬP

1. Cho các chất: H_2S, SO_2, H_2SO_4, FeS, S. Lập sơ đồ chuyển hóa giữa các chất trên. Viết phương trình hóa học các phản ứng theo sơ đồ chuyển hóa đó.

2. Hàm lượng cho phép của tạp chất lưu huỳnh trong nhiên liệu là 0,30%. Người ta đốt cháy hoàn toàn 100,0 gam một loại nhiên liệu và dẫn sản phẩm cháy (giả thiết chỉ có CO_2, SO_2 và hơi nước) qua dung dịch $KMnO_4$ $5,0.10^{-3}$M trong H_2SO_4 thì thấy thể tích dung dịch $KMnO_4$ đã phản ứng vừa hết với lượng sản phẩm cháy trên là 625 ml. Hãy tính toán xác định xem nhiên liệu đó có được phép sử dụng hay không ?

3. Một loại quặng pirit có chứa 75,5% FeS_2 (còn lại là tạp chất trơ). Khối lượng quặng này để điều chế 1 kg dung dịch H_2SO_4 63,7% là (biết rằng có 1,5% khối lượng SO_2 bị hụt trong khi nung quặng) bao nhiêu?

4. Hòa tan một hỗn hợp gồm 0,1 mol mỗi chất FeS, CuS và ZnS trong dung dịch H_2SO_4 loãng (dư), khí thoát ra sau phản ứng cho hấp thụ hết vào 250 ml dung dịch NaOH 1M, tạo ra m gam muối. Tính giá trị của m.

5. Hòa tan hỗn hợp A thu được từ sự nung bột Al và S bằng dung dịch HCl dư thấy còn lại 0,04 gam chất rắn và có 1,344 lít khí (đktc) thoát ra. Cho toàn bộ khí đó qua dung dịch $Pb(NO_3)_2$ lất dư thu được 7,17 gam kết tủa đen. Xác định phần trăm khối lượng Al và S trước khi nung ?

6. Cho 24,1 gam hỗn hợp X gồm CuS và ZnS vào dung dịch H_2SO_4 loãng (dư), sinh ra 2,24 lít khí (đktc). Mặt khác, đốt cháy hoàn toàn hỗn hợp trên cần dùng V lít O_2 (đktc), khí sinh ra được hấp thụ hết vào bình đựng 200 ml dung dịch ($Ba(OH)_2$ 0,5M + NaOH 1M) thu được dung dịch Y.

a) Tính V

b) Tính nồng độ mol các chất trong Y. Coi thể tích dung dịch thay đổi không đáng kể.

7. Đốt cháy hoàn toàn m gam hỗn hợp X gồm CuS, FeS cần dùng vừa đủ 8,96 lít O_2 (đktc), thu được chất rắn Y và V lít SO_2 (đktc).Y tác dụng vừa đủ với 300 ml dung dịch H_2SO_4 1M.

a) Tính m.

b) Hấp thụ hết V lít khí SO_2 ở trên vào 400 ml dung dịch NaOH 1M. Tính khối lượng muối thu được sau phản ứng.

8. Cho luồng khí CO từ từ đi qua ống sứ đựng 32 gam Fe_2O_3 nung nóng, sau phản ứng thu được hỗn hợp B gồm 4 chất rắn. Hoà tan B trong dung dịch H_2SO_4 đặc, nóng (dư) được 0,58 mol khí SO_2 thoát ra. Tính khối lượng của hỗn hợp B.

9. Hoà tan hoàn toàn 19,2 gam kim loại M có hoá trị 2 trong H_2SO_4 đặc, dư, thu được khí SO_2. Toàn bộ lượng khí SO_2 này được hấp thụ hoàn toàn trong 1 lít dung dịch NaOH 0,7M, cô cạn dung dịch sau phản ứng được 41,8 gam chất rắn. Tìm kim loại M ?

10. Chia m gam hỗn hợp X gồm Fe_xO_y, Fe thành hai phần bằng nhau. Cho phần 1 tác dụng vừa đủ với 450 ml dung dịch H_2SO_4 1M, sinh ra 3,36 lít H_2 (đktc).

Hoà tan hết phần 2 trong 100 gam dung dịch H_2SO_4 98% đun nóng, thu được dung dịch Y và 2,8 lít SO_2 (đktc).
a) Xác định công thức oxit sắt.
b) Tính m.
c) Tính nồng độ phần trăm các chất trong dung dịch Y.

11. Chia m gam hỗn hợp X gồm Fe_3O_4 và $FeCO_3$ thành hai phần bằng nhau. Phần 1 tác dụng vừa đủ với 550 ml dung dịch H_2SO_4 1M thu được V lít CO_2 (đktc). Cho phần 2 phản ứng hết với 120 gam dung dịch H_2SO_4 98%, thu được dung dịch Y và 6,16 lít hỗn hợp hai khí (CO_2, SO_2) (đktc).
a) Tính m.
b) Tính nồng độ phần trăm của các chất trong Y.
c) Tính giá trị của V.

12. Chia m gam hỗn hợp X gồm Fe, Cu thành hai phần bằng nhau. Phần 1 cho tác dụng với dung dịch H_2SO_4 loãng dư, sinh ra 2,24 lít H_2 (đktc). Hoà tan hết phần 2 trong 100 gam dung dịch H_2SO_4 98% đun nóng, thu được dung dịch Y và 6,72 lít SO_2 (đktc).
a) Tính phần trăm khối lượng mỗi kim loại trong X.
b) Tính nồng độ phần trăm của các chất trong Y.

13. Đốt cháy hoàn toàn m gam hỗn hợp X gồm Ba và Al trong bình kín chứa đầy khí O_2, thu được (m + 7,6) gam chất rắn Y. Cho Y vào nước lấy dư, thu được 500 ml dung dịch Z và còn lại 2,55 gam chất rắn không tan.
a) Tính m.
b) Tính nồng độ mol của dung dịch Z.

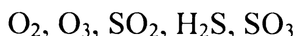
14. Đốt cháy 11,8 gam hỗn hợp Cu và Al trong khí oxi vừa đủ (đktc) thu được hỗn hợp hai oxit. Biết rằng trong hỗn hợp khối lượng của Cu nhiều hơn khối lượng của Al là 1 gam.
a) Viết phương trình phản ứng.
b) Tính thể tích oxi cần dùng.
c) Tính phần trăm theo khối lượng mỗi oxit trong hỗn hợp thu được.

15. Hòa tan hỗn hợp X gồm $CuSO_4$ và $Fe_2(SO_4)_3$ vào nước được dung dịch Y. Cho Fe dư vào dung dịch Y đến khi các phản ứng kết thúc thu được dung dịch Z có khối lượng bằng khối lượng dung dịch Y (bỏ qua sự thủy phân của các ion trong dung dịch và sự bay hơi của nước). Tính phần trăm khối lượng của $CuSO_4$ trong X.

16. Nung m gam hỗn hợp X gồm bột sắt và lưu huỳnh thu được hỗn hợp Y gồm FeS, Fe, S. Chia Y thành 2 phần bằng nhau. Cho phần 1 tác dụng với dung dịch H_2SO_4 loãng, dư thấy thoát ra 2,8 lít hỗn hợp khí (ở đktc). Cho phần 2 tác dụng hết với lượng dư dung dịch HNO_3 đặc, nóng thấy thoát ra 16,464 lít khí chỉ có NO_2 (ở đktc, sản phẩm khử duy nhất). Tính giá trị của m.

17. Cho các dung dịch riêng biệt mất nhãn : H_2SO_4, Na_2S, Na_2SO_3, NaCl, $BaCl_2$. Chỉ được dùng một thuốc thử bên ngoài, hãy trình bày phương pháp hoá học để phân biệt các dung dịch trên.

18. Trình bày phương pháp hoá học để phân biệt các lọ mất nhãn, mỗi lọ đựng một trong các khí sau :


O_2, O_3, SO_2, H_2S, SO_3

19. Cho 20 gam hỗn hợp X gồm Fe_3O_4, Fe vào 100 gam dung dịch H_2SO_4 98% đun nóng, thu được dung dịch Y và V lít SO_2 (sản phẩm khử duy nhất, đktc). Cho Y tác dụng với dung dịch NaOH dư, kết tủa thu được đem nung trong không khí đến khối lượng không đổi, còn lại 24 gam chất rắn khan.

a) Tính phần trăm khối lượng mỗi chất trong X.

b) Tính V

c) Tính nồng độ phần trăm các chất trong Y.

20. Chia m gam hỗn hợp X gồm Fe_xO_y và CuO (tỉ lệ mol tương ứng 1:2) thành 2 phần bằng nhau. Phần 1 tác dụng vừa đủ với 300 ml dung dịch H_2SO_4 1M. Hoà tan hết phần 2 trong dung dịch H_2SO_4 đặc, nóng (dư) sinh ra 1,12 lít SO_2 (đktc). Xác định công thức của oxit sắt.

21. Từ các nguyên tố O, Na, S tạo ra được các muối A, B đều có 2 nguyên tử Na trong phân tử. Trong một thí nghiệm hoá học người ta cho m_1 gam muối A biến đổi thành m_2 gam muối B và 6,16 lít khí Z tại 27,3°C ; 1 atm. Biết rằng hai khối lượng đó khác nhau 16,0 gam.

a) Hãy viết phương trình phản ứng xảy ra với công thức cụ thể của A , B.

b) Tính m_1, m_2.

22. Hỗn hợp A gồm bột Al và bột S. Cho 13,725 gam A tác dụng với 400 ml dung dịch HCl 2M thu được 8,316 lít khí H_2 tại 27,3°C; 1 atm, trong bình sau phản ứng có dung dịch B. Nếu nung nóng 6,6375 gam A trong bình kín không có oxi tới nhiệt độ thích hợp được chất D. Hoà tan D trong 200 ml HCl 2M được khí E và dung dịch F.

a) Hãy tính nồng độ các chất và các ion trong dung dịch B, dung dịch F.

b) Tính pH của môi trường đó và nêu rõ nguyên nhân phải tạo pH thấp như vậy.

c) Dẫn khí E (đã được làm khô) qua ống sứ chứa 31,5 gam bột CuO nung nóng tới nhiệt độ thích hợp (không có oxi không khí). Phản ứng xong ta thu được những chất nào? Tính lượng mỗi chất đó? (Biết trong sản phẩm: chất rắn là nguyên chất, tính theo gam, chất khí bay hơi do tại 100°C, 1 atm, khi tính số mol được lấy tới chữ số thứ 5 sau dấu phẩy).

d) Rót từ từ (có khuấy đều) cho đến hết 198 ml NaOH 10% (D = 1,10 gam/ml) vào dung dịch F.

α) Hãy nêu và giải thích hiện tượng xảy ra.

β) Tính lượng kết tủa thu được (nhiều nhất, ít nhất).

23. Có các dung dịch (bị mất nhãn): a) $BaCl_2$; b) NH_4Cl; c) K_2S; d) $Al_2(SO_4)_3$; e) $MgSO_4$; g) KCl; h) $ZnCl_2$. Được dùng thêm dung dịch phenolphtalein (khoảng pH chuyển màu từ 8 - 10) hoặc metyl da cam (khoảng pH chuyển màu từ 3,1 - 4,4). Hãy nhận biết mỗi dung dịch trên, viết các phương trình ion (nếu có) để giải thích.

24. Tìm cách loại sạch tạp chất khí có trong khí khác và viết các phương trình phản ứng xảy ra:

a) CO có trong CO_2;
b) H_2S có trong HCl;
c) HCl có trong H_2S;
d) HCl có trong SO_2;
e) SO_3 có trong SO_2.

25. Trong phòng thí nghiệm có các dung dịch bị mất nhãn: $AlCl_3$, NaCl, KOH, $Mg(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $AgNO_3$. Dùng thêm một thuốc thử, hãy nhận biết mỗi dung dịch. Viết các phương trình phản ứng (nếu có).

26. Dung dịch bão hòa H_2S có nồng độ 0,100 M. Hằng số axit của H_2S: $K_1 = 1,0.10^{-7}$ và $K_2 = 1,3.10^{-13}$.

a) Tính nồng độ ion sunfua trong dung dịch H_2S 0,100 M khi điều chỉnh pH = 2,0.

b) Một dung dịch A chứa các cation Mn^{2+}, Co^{2+}, và Ag^{+} với nồng độ ban đầu của mỗi ion đều bằng 0,010 M. Hoà tan H_2S vào A đến bão hoà và điều chỉnh pH = 2,0 thì ion nào tạo kết tủa. Cho: $T_{MnS} = 2,5.10^{-10}$; $T_{CoS} = 4,0.10^{-21}$; $T_{Ag_2S} = 6,3.10^{-50}$.

27. Kim loại A phản ứng với phi kim B tạo hợp chất C màu vàng cam. Cho 0,1 mol hợp chất C phản ứng với CO_2 (dư) tạo thành hợp chất D và 2,4 gam B. Hòa tan hoàn toàn D vào nước, dung dịch D phản ứng hết 100 ml dung dịch HCl 1 M giải phóng 1,12 l khí CO_2 (đktc). Hãy xác định A, B, C, D và viết các phương trình phản ứng xảy ra. Biết hợp chất C chứa 45,07 % B theo khối lượng; hợp chất D không bị phân tích khi nóng chảy.

28. Viết phương trình hoá học cho mỗi trường hợp sau:

a) Trong môi trường kiềm, H_2O_2 oxi hoá Mn^{2+} thành MnO_2.

b) Trong môi trường axit, H_2O_2 khử MnO_4^- thành Mn^{2+}.

29. Hoàn thành các phương trình phản ứng sau đây:

a) NaCl + H_2SO_4 đặc, nóng $\rightarrow$
b) NaBr + H_2SO_4 đặc, nóng $\rightarrow$
c) NaClO + PbS $\rightarrow$
d) $FeSO_4$ + H_2SO_4 + HNO_2 $\rightarrow$
e) $KMnO_4$ + H_2SO_4 + HNO_2 $\rightarrow$
f) $NaNO_2$ + H_2SO_4 loãng $\rightarrow$

30. Có 5 lọ được đánh số mỗi lọ có chứa một trong các dung dịch sau: Na_2SO_4, $(CH_3COONa)_2$, $Al_2(SO_4)_3$, NaOH, $BaCl_2$. Chất nào được chứa trong lọ số mấy nếu:

- Rót dung dịch từ lọ 4 vào lọ 3 có kết tủa trắng.
- Rót dung dịch từ lọ 2 vào lọ 1, tiếp tục rót thêm kết tủa đó bị tan.
- Rót dung dịch từ lọ 4 vào lọ 5, ban đầu chưa có kết tủa rót thêm thì có lượng nhỏ kết tủa xuất hiện. Trong mỗi trường hợp giải thích đều viết phương trình phản ứng.

31. Hãy viết phương trình phản ứng xảy ra ở mỗi trường hợp sau đây:

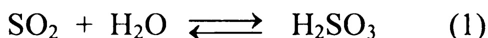
a) Điều chế H_2SO_4 theo phương pháp nitro: oxi hoá SO_2 bằng NO_2 trong dung dịch nước (có thăng bằng electron).

b) Điều chế một chất trong thành phần nhiên liệu tên lửa bằng cách cho khí F_2 đi chậm qua muối rắn KNO_3 hoặc $KClO_4$ (trong mỗi trường hợp đều tạo ra 2 sản phẩm, trong đó luôn có KF).

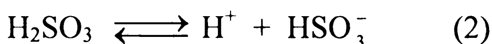
c) FeS hoặc $FeCO_3$ bị oxi hoá bằng oxi không khí ẩm tạo ra $Fe(OH)_3$ (có thăng bằng electron).

d) Fe_2O_3, Fe_2S_3, $Fe(OH)_3$ bị hoà tan trong dung dịch axit mạnh (với lượng dư) đều tạo ra ion $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$.

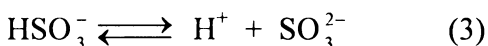
32. Hoà tan khí SO_2 vào H_2O có các cân bằng sau:



$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 \quad (1)$$



$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \quad (2)$$



$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-} \quad (3)$$

Nồng độ SO_2 thay đổi như thế nào? (giải thích) khi lần lượt tác động những yếu tố sau:

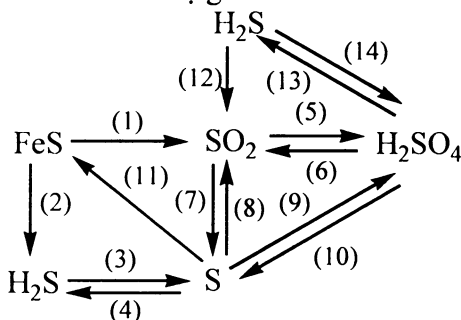
a) Đun nóng dung dịch.
b) Thêm dung dịch HCl.
c)Thêm dung dịch NaOH.
d) Thêm dung dịch $KMnO_4$.

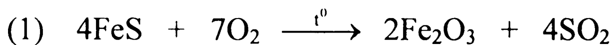
33. Khi $Mn(OH)_2$ để trong không khí thì một phần bị oxi hoá thành $MnO(OH)_2$. Nhận biết sự có mặt của các chất trong hỗn hợp, giải thích và viết phương trình phản ứng.

34. Đun chảy 0,935 gam quặng cromit (chứa Cr_2O_3) với Na_2O_2 để oxi hoá Cr thành CrO_4^{2-}. Cho khối chảy vào nước và đun sôi để phân huỷ hết Na_2O_2. Axit hoá dung dịch, thêm 50 ml $FeSO_4$ 0,08M. Chuẩn độ lượng Fe^{2+} dư hết 14,85 ml $KMnO_4$ 4.10^{-3}M. Viết phương trình phản ứng tính phần trăm khối lượng của crom trong mẫu.

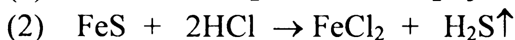
D. HƯỚNG DẪN GIẢI

1. Sơ đồ biểu diễn mối liên hệ giữa các chất:





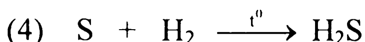
(1) $4FeS + 7O_2 \xrightarrow{t^0} 2Fe_2O_3 + 4SO_2$



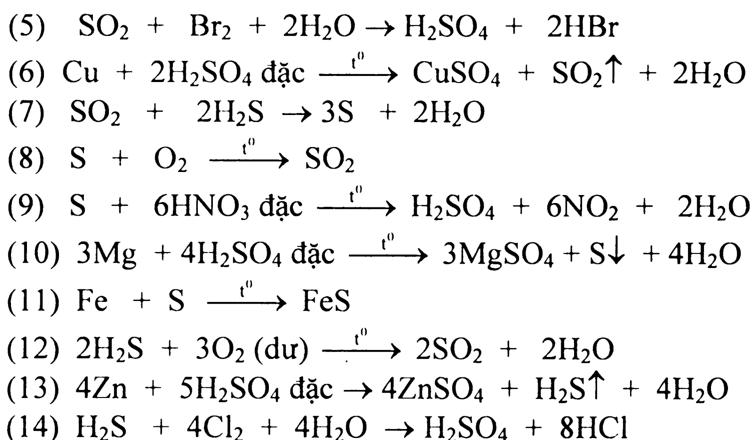
(2) $FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$



(3) $2H_2S + O_2\ (\text{thiếu}) \xrightarrow{t^0} 2S + 2H_2O$



(4) $S + H_2 \xrightarrow{t^0} H_2S$



(5) $SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$

(6) $Cu + 2H_2SO_4$ đặc $\xrightarrow{t^0} CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

(7) $SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3S + 2H_2O$

(8) $S + O_2 \xrightarrow{t^0} SO_2$

(9) $S + 6HNO_3$ đặc $\xrightarrow{t^0} H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$

(10) $3Mg + 4H_2SO_4$ đặc $\xrightarrow{t^0} 3MgSO_4 + S\downarrow + 4H_2O$

(11) $Fe + S \xrightarrow{t^0} FeS$

(12) $2H_2S + 3O_2$ (dư) $\xrightarrow{t^0} 2SO_2 + 2H_2O$

(13) $4Zn + 5H_2SO_4$ đặc $\rightarrow 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$

(14) $H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 8HCl$

2. Phương trình phản ứng:



$S + O_2 \rightarrow SO_2$ (1)

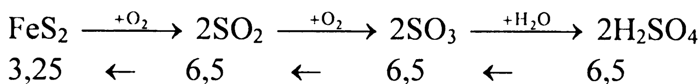


$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$ (2)

Từ (1) và (2) $\Rightarrow n_S = n_{SO_2} = \frac{5}{2}n_{KMnO_4} = \frac{5}{2} \times 0{,}625 \times 0{,}005 = 7{,}8125.10^{-3}$ mol

$$\%m_S = \frac{7{,}8125.10^{-3} \times 32}{100} \times 100\% = 0{,}25\% < 0{,}30\%$$

3. $n_{H_2SO_4} = \frac{1000.63{,}7}{98.100} = 6{,}5$ mol



$FeS_2 \xrightarrow{+O_2} 2SO_2 \xrightarrow{+O_2} 2SO_3 \xrightarrow{+H_2O} 2H_2SO_4$

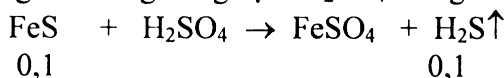
3,25 $\leftarrow$ 6,5 $\leftarrow$ 6,5 $\leftarrow$ 6,5

$\Rightarrow m_{quặng}$ lí thuyết $= \frac{120.3{,}25}{0{,}755} = 516{,}556$ gam

Vì có 1,5% khối lượng SO_2 bị hụt trong khi nung quặng nên

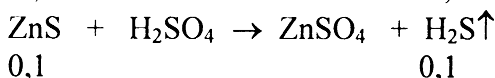
$$\Rightarrow m_{thực\ tế} = \frac{516{,}556.100}{100 - 1{,}5} = 524{,}42 \text{ gam}$$

4. CuS không tan trong dung dịch H_2SO_4 loãng.



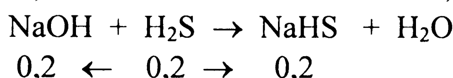
$FeS + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2S\uparrow$

0,1   0,1



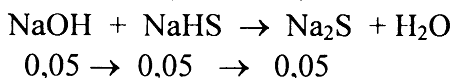
$ZnS + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2S\uparrow$

0,1   0,1



$NaOH + H_2S \rightarrow NaHS + H_2O$

0,2 $\leftarrow$ 0,2 $\rightarrow$ 0,2



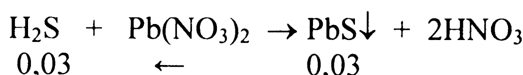
$NaOH + NaHS \rightarrow Na_2S + H_2O$

0,05 $\rightarrow$ 0,05 $\rightarrow$ 0,05

$\Rightarrow n_{NaHS}$ dư $= 0{,}2 - 0{,}05 = 0{,}15$ mol

$\Rightarrow m_{muối} = 0{,}15.56 + 78.0{,}05 = 12{,}3$ gam

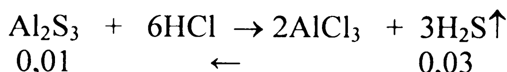
5. $n_{PbS} = \dfrac{7,17}{239} = 0,03\,(mol)$; $n_{khí} = \dfrac{1,344}{22,4} = 0,06\,(mol)$



$H_2S + Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbS\downarrow + 2HNO_3$

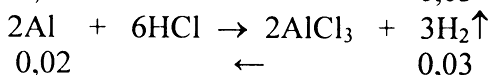
$0,03 \quad \leftarrow \quad 0,03$

$\Rightarrow n_{H_2} = 0,06 - 0,03 = 0,03\,(mol)$



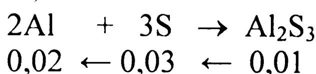
$Al_2S_3 + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2S\uparrow$

$0,01 \quad \leftarrow \quad 0,03$



$2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow$

$0,02 \quad \leftarrow \quad 0,03$

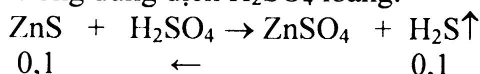


$2Al + 3S \rightarrow Al_2S_3$

$0,02 \leftarrow 0,03 \leftarrow 0,01$

$\Rightarrow m_S = 32.0,03 = 0,96$ gam ; $m_{Al} = 27.(0,02 + 0,02) = 1,08$ gam

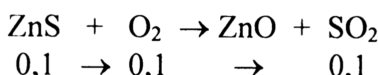
6. a) CuS không tan trong dung dịch H_2SO_4 loãng.



$ZnS + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2S\uparrow$

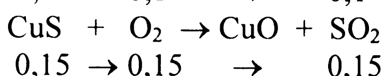
$0,1 \quad \leftarrow \quad 0,1$

$\Rightarrow n_{CuS} = \dfrac{24,1 - 97.0,1}{96} = 0,15\,mol$



$ZnS + O_2 \rightarrow ZnO + SO_2$

$0,1 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,1$

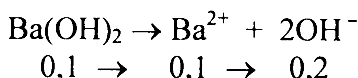


$CuS + O_2 \rightarrow CuO + SO_2$

$0,15 \rightarrow 0,15 \rightarrow 0,15$

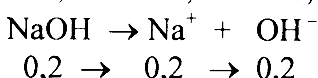
$\Rightarrow \sum n_{O_2} = 0,1 + 0,15 = 0,25\ mol \Rightarrow V_{O_2} = 0,25.22,4 = 5,6$ lít

b) $n_{Ba(OH)_2} = 0,2.0,5 = 0,1\,mol$; $n_{NaOH} = 0,2\ mol$



$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$

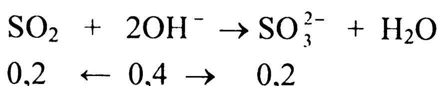
$0,1 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,2$



$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

$0,2 \rightarrow 0,2 \rightarrow 0,2$

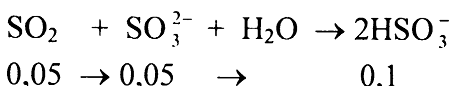
$\Rightarrow \sum n_{OH^-} = 0,2 + 0,2 = 0,4\ mol$



$SO_2 + 2OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$

$0,2 \leftarrow 0,4 \rightarrow 0,2$

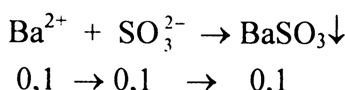
$\Rightarrow n_{SO_2}$ còn $= 0,25 - 0,2 = 0,05\ mol$



$SO_2 + SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2HSO_3^-$

$0,05 \rightarrow 0,05 \rightarrow 0,1$

$\Rightarrow n_{SO_3^{2-}}$ còn $= 0,2 - 0,05 = 0,15\ mol$



$Ba^{2+} + SO_3^{2-} \rightarrow BaSO_3\downarrow$

$0,1 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,1$

$\Rightarrow n_{SO_3^{2-}}$ còn $= 0,15 - 0,1 = 0,05\ mol$

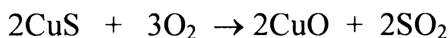
Dung dịch thu được chứa 0,1 mol $NaHSO_3$ và 0,05 mol Na_2SO_3

Nồng độ mol của các chất trong dung dịch thu được là

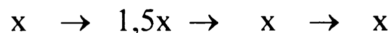
$$C_{M\ NaHSO_3} = \frac{0,1}{0,2} = 0,5\,M$$

$$C_{M\ Na_2SO_3} = \frac{0,05}{0,2} = 0,25\,M$$

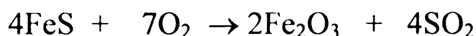
7. a) $n_{O_2} = \frac{8,96}{22,4} = 0,4\,mol$



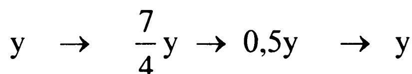
$$2CuS + 3O_2 \rightarrow 2CuO + 2SO_2$$



$$x \rightarrow 1,5x \rightarrow x \rightarrow x$$



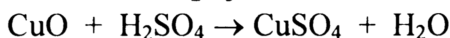
$$4FeS + 7O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4SO_2$$



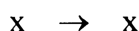
$$y \rightarrow \frac{7}{4}y \rightarrow 0,5y \rightarrow y$$

$\Rightarrow n_{O_2} = 1,5x + \frac{7}{4}y = 0,4$ (1)

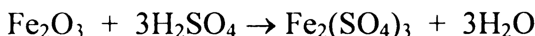
Chất rắn Y gồm CuO và Fe_2O_3



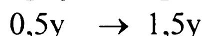
$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$



$$x \rightarrow x$$



$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$



$$0,5y \rightarrow 1,5y$$

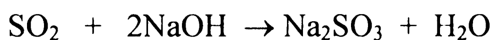
$\Rightarrow n_{H_2SO_4} = x + 1,5y = 0,3$ (2)

Giải hệ (1)(2) ta được :

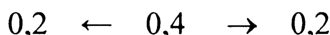
$x = 0,15$ mol ; $y = 0,1$ mol

$\Rightarrow m = 96.0,15 + 88.0,1 = 23,2$ gam

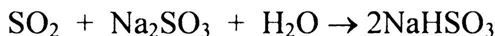
b) $n_{NaOH} = 0,4$ mol ; $n_{SO_2} = x + y = 0,25$ mol



$$SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$



$$0,2 \leftarrow 0,4 \rightarrow 0,2$$



$$SO_2 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2NaHSO_3$$



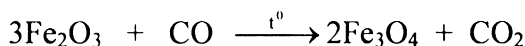
$$0,05 \rightarrow 0,05 \rightarrow 0,1$$

$\Rightarrow n_{Na_2SO_3}$ còn $= 0,2 - 0,05 = 0,15$ mol

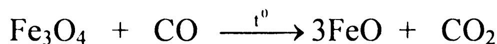
Khối lượng muối thu được sau phản ứng là

$m_{muối} = m_{Na_2SO_3} + m_{NaHSO_3} = 126.0,15 + 104.0,1 = 29,3$ gam

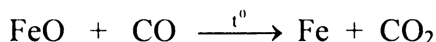
8. $n_{CO} = n_{Fe_2O_3} = \frac{32}{160} = 0,2$ mol



$$3Fe_2O_3 + CO \xrightarrow{t^0} 2Fe_3O_4 + CO_2$$



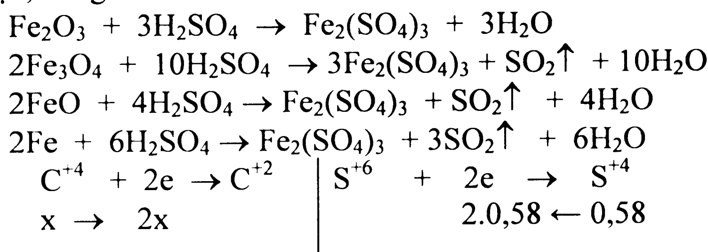
$$Fe_3O_4 + CO \xrightarrow{t^0} 3FeO + CO_2$$



$$FeO + CO \xrightarrow{t^0} Fe + CO_2$$

B gồm Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO, Fe

• B + H_2SO_4 đặc, nóng:

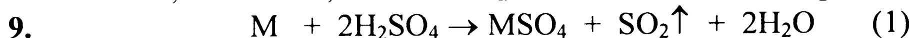


$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$
$$2Fe_3O_4 + 10H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 10H_2O$$
$$2FeO + 4H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 4H_2O$$
$$2Fe + 6H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

$C^{+4} + 2e \rightarrow C^{+2}$	$S^{+6} + 2e \rightarrow S^{+4}$
$x \rightarrow 2x$	$2.0{,}58 \leftarrow 0{,}58$

$\Rightarrow 2x = 2.0{,}58 \Rightarrow x = 0{,}58$ mol $\Rightarrow m_B = 32 - 16.0{,}32 = 26{,}88$ gam

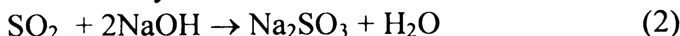
9.



$$M + 2H_2SO_4 \rightarrow MSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O \qquad (1)$$

$n_{NaOH} = 0{,}7$ mol

Các phương trình có thể xảy ra:



$$SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O \qquad (2)$$



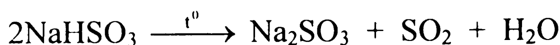
$$a \rightarrow 2a \rightarrow a$$



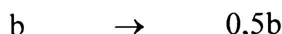
$$SO_2 + NaOH \rightarrow NaHSO_3 \qquad (3)$$



$$b \rightarrow b \rightarrow b$$



$$2NaHSO_3 \xrightarrow{t^0} Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O$$



$$b \rightarrow 0{,}5b$$

Khi sục vào giả sử xảy ra cả (2) và (3) thì ta có hệ :

$$\begin{cases} 2a + b = 0{,}7 \\ 126a + 126.0{,}5b = 41{,}8 \end{cases} \Rightarrow \text{Vô nghiệm}$$

Giả sử chỉ tạo $NaHSO_3 \Rightarrow n_{NaHSO_3} = 2.\dfrac{41{,}8}{126} = 0{,}66\text{ mol} < n_{NaOH} = 0{,}7$ mol (loại)

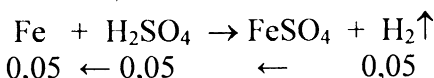
Vậy chất rắn thu được đó là Na_2SO_3 và NaOH (nếu có)

(2) $\Rightarrow n_{NaOH}$ còn = (0,7 - 2a) mol $\Rightarrow m_{CR} = 40(0{,}7\text{-}2a) + 126a = 41{,}8 \Rightarrow a = 0{,}3$ mol

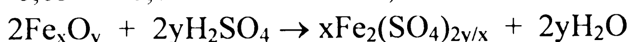
(1) $\Rightarrow n_M = n_{SO_2} = 0{,}3$ mol $\Rightarrow M = \dfrac{19{,}2}{0{,}3} = 64$ (Cu)

10. a)

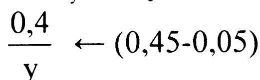
• Phần 1: $n_{H_2} = \dfrac{1{,}12}{22{,}4} = 0{,}05\text{ mol}$; $n_{H_2SO_4} = 0{,}55$ mol



$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$$
$$0{,}05 \leftarrow 0{,}05 \leftarrow 0{,}05$$

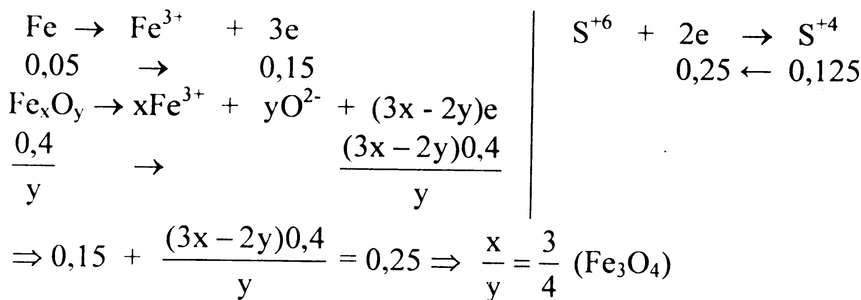


$$2Fe_xO_y + 2yH_2SO_4 \rightarrow xFe_2(SO_4)_{2y/x} + 2yH_2O$$



$$\frac{0{,}4}{y} \leftarrow (0{,}45\text{-}0{,}05)$$

• Phần 2: $n_{SO_2} = \dfrac{2{,}8}{22{,}4} = 0{,}125\text{ mol}$; $n_{H_2SO_4}$ ban đầu $= \dfrac{100.98}{100.98} = 1$ mol



$$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e \qquad\qquad S^{+6} + 2e \rightarrow S^{+4}$$
$$0,05 \rightarrow 0,15 \qquad\qquad 0,25 \leftarrow 0,125$$
$$Fe_xO_y \rightarrow xFe^{3+} + yO^{2-} + (3x - 2y)e$$
$$\frac{0,4}{y} \rightarrow \frac{(3x-2y)0,4}{y}$$

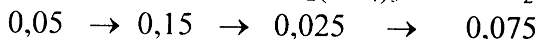
$$\Rightarrow 0,15 + \frac{(3x-2y)0,4}{y} = 0,25 \Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{3}{4}\ (Fe_3O_4)$$

b) $m = 2.(56.0,05 + 232.0,1) = 52$ gam

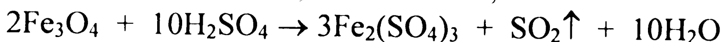
c)



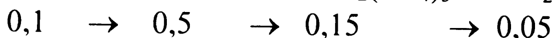
$$2Fe + 6H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$



$$0,05 \rightarrow 0,15 \rightarrow 0,025 \rightarrow 0,075$$



$$2Fe_3O_4 + 10H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 10H_2O$$



$$0,1 \rightarrow 0,5 \rightarrow 0,15 \rightarrow 0,05$$

$\Rightarrow n_{H_2SO_4}$ còn $= 1 - 0,65 = 0,35$ mol ; $n_{Fe_2(SO_4)_3} = 0,025 + 0,15 = 0,175$ mol

$$m_{dd\ Y} = \frac{52}{2} + 100 - 64.(0,075 + 0,05) = 118 \text{ gam}$$

Nồng độ phần trăm của các chất trong Y là

$$C\%_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{400.0,175.100\%}{118} = 59,32\%$$

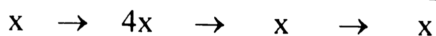
$$C\%_{H_2SO_4} = \frac{98.0,35.100\%}{118} = 29,06\%$$

11. a)

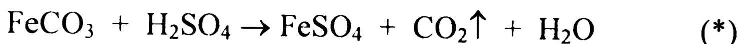
• Phần 1: $n_{H_2SO_4} = 0,55.1 = 0,55$ mol



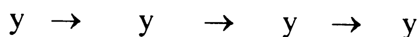
$$Fe_3O_4 + 4H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$



$$x \rightarrow 4x \rightarrow x \rightarrow x$$



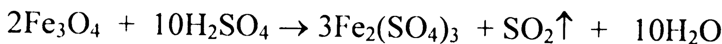
$$FeCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + CO_2\uparrow + H_2O \qquad (*)$$



$$y \rightarrow y \rightarrow y \rightarrow y$$

$\Rightarrow n_{H_2SO_4} = 4x + y = 0,55$ (1)

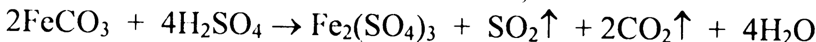
• Phần 2:



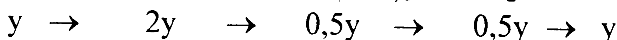
$$2Fe_3O_4 + 10H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 10H_2O$$



$$x \rightarrow 5x \rightarrow 1,5x \rightarrow 0,5x$$



$$2FeCO_3 + 4H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 2CO_2\uparrow + 4H_2O$$



$$y \rightarrow 2y \rightarrow 0,5y \rightarrow 0,5y \rightarrow y$$

$$\Rightarrow n_{khí} = 0,5x + 0,5y + y = \frac{6,16}{22,4} = 0,275\ (2)$$

Giải hệ (1)(2) ta được :

$x = 0,1$ mol ; $y = 0,15$ mol

$\Rightarrow m = 2(232.0,1 + 116.0,15) = 81,2$ gam

b) $n_{H_2SO_4}$ ban đầu $= \dfrac{120.98}{100.98} = 1{,}2\,\text{mol}$;

$n_{H_2SO_4}$ phản ứng = 5.0,1 + 2.0,15 = 0,8 mol

$\Rightarrow n_{H_2SO_4}$ còn = 1,2 - 0,8 = 0,4 mol ;

$m_{ddY} = \dfrac{81{,}2}{2} + 120 - 0{,}5.0{,}25.64 - 44.0{,}15 = 146$ gam

Nồng độ phần trăm của các chất trong dung dịch Y là

$$C\%_{H_2SO_4} = \frac{98.0{,}4.100\%}{146} = 26{,}85\%$$

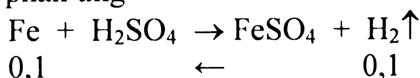
$$C\%_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{400.(1{,}5.0{,}1 + 0{,}5.0{,}15).100\%}{146} = 61{,}64\%$$

c) n_{CO_2} (*) = y = 0,15 mol $\Rightarrow V_{CO_2} = 0{,}15.22{,}4 = 3{,}36$ lít

12.

a)

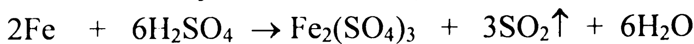
• Phần 1: Cu không phản ứng



$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$$
$$0{,}1 \quad \leftarrow \quad 0{,}1$$

• Phần 2: $n_{H_2SO_4}$ ban đầu $= \dfrac{100.98}{98.100} = 1$ mol ; $n_{SO_2} = \dfrac{6{,}72}{22{,}4} = 0{,}3$ mol

$\Rightarrow n_{H_2SO_4}$ phản ứng $= 2n_{SO_2} = 0{,}6$ mol $< n_{H_2SO_4}$ ban đầu $\Rightarrow$ Kim loại hết, axit còn



$$2Fe + 6H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$



$$0{,}1 \rightarrow 0{,}3 \quad \rightarrow \quad 0{,}05 \quad \rightarrow 0{,}15$$



$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$



$$0{,}15 \rightarrow 0{,}3 \quad \leftarrow \quad 0{,}15 \leftarrow (0{,}3 - 0{,}15)$$

Phần trăm khối lượng của mỗi kim loại trong hỗn hợp X là

$$\%Fe = \frac{5{,}6.100\%}{5{,}6 + 64.0{,}15} = 36{,}84\%$$

$$\%Cu = 100\% - 36{,}84\% = 63{,}16\%$$

b) $n_{H_2SO_4}$ phản ứng = 1 - 0,6 = 0,4 mol

$m_Y = 5{,}6 + 9{,}6 + 100 - 0{,}3.64 = 96$ gam

Nồng độ phần trăm của các chất trong dung dịch Y là

$$C\%_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{400.0{,}05.100\%}{96} = 20{,}83\%$$

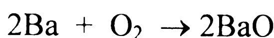
$$C\%_{CuSO_4} = \frac{160.0{,}15.100\%}{96} = 25\%$$

$$C\%_{H_2SO_4} = \frac{0{,}4.98.100\%}{96} = 40{,}83\%$$

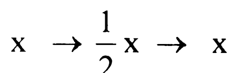
13.

a) Theo định luật bảo toàn khối lượng :

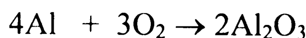
$$m_{O_2} = (m + 7,6) - m = 7,6 \text{ gam} \Rightarrow n_{O_2} = \frac{7,6}{32} = 0,2375 \text{ mol}$$



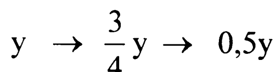
$$2Ba + O_2 \rightarrow 2BaO$$



$$x \rightarrow \frac{1}{2}x \rightarrow x$$

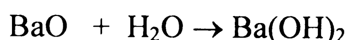


$$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$$

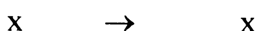


$$y \rightarrow \frac{3}{4}y \rightarrow 0,5y$$

$$\Rightarrow n_{O_2} = \frac{1}{2}x + \frac{3}{4}y = 0,2375 \Rightarrow 2x + 3y = 0,95 \quad (1)$$



$$BaO + H_2O \rightarrow Ba(OH)_2$$



$$x \rightarrow x$$



$$Ba(OH)_2 + Al_2O_3 \rightarrow Ba(AlO_2)_2 + H_2O$$



$$x \rightarrow x \rightarrow x$$

Chất rắn không tan là Al_2O_3 còn dư

$$\Rightarrow n_{Al_2O_3} \text{ còn} = 0,5y - x = \frac{2,55}{102} = 0,025 \quad (2)$$

Giải hệ (1)(2) ta được : x = 0,1 mol ; y = 0,25 mol

$\Rightarrow m = 137.0,1 + 27.0,25 = 20,45$ gam

b) Dung dịch Z là dung dịch $Ba(AlO_2)_2$

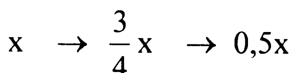
$$C_{M\,Ba(AlO_2)_2} = \frac{0,1}{0,5} = 0,2M$$

14.

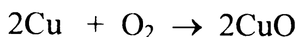
a)



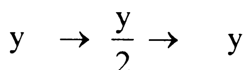
$$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$$



$$x \rightarrow \frac{3}{4}x \rightarrow 0,5x$$



$$2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO$$



$$y \rightarrow \frac{y}{2} \rightarrow y$$

b) Ta có hệ: $\begin{cases} 27x + 64y = 11,8 \\ 64y - 27x = 1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,2 \\ y = 0,1 \end{cases} \Rightarrow V_{O_2} = (\frac{3}{4}.0,2 + \frac{1}{2}.0,1).22,4 = 4,48$ lít

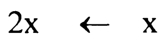
c) Phần trăm khối lượng của mỗi oxit trong hỗn hợp thu được :

$$\%m_{Al_2O_3} = \frac{102.0,1.100\%}{102.0,1 + 80.0,1} = 56\%$$

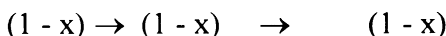
$$\%m_{CuO} = 100\% - 56\% = 44\%$$

15. Chọn n_{Fe} phản ứng = 1 mol


$$2Fe^{3+} + Fe \rightarrow 3Fe^{2+}$$


$$2x \leftarrow x$$


$$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Fe^{2+} + Cu\downarrow$$


$$(1 - x) \rightarrow (1 - x) \rightarrow (1 - x)$$

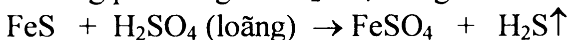
$m_X = m_Y \Rightarrow m_{Fe} = m_{Cu} \Rightarrow 56 = 64(1 - x) \Rightarrow x = 0,125$ mol

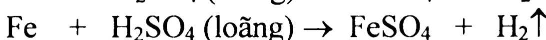
Phần trăm khối lượng $CuSO_4$ trong X là

$$\%m_{CuSO_4} = \frac{160.(1-0,125).100\%}{160.(1-0,125) + 400.0,125} = 73,68\%$$

16. $$Fe + S \xrightarrow{t^0} FeS$$

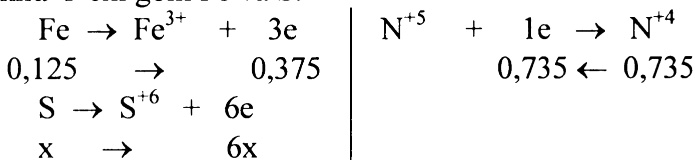
• Phần 1: S không phản ứng với H_2SO_4 loãng.


$$FeS + H_2SO_4 \text{ (loãng)} \rightarrow FeSO_4 + H_2S\uparrow$$


$$Fe + H_2SO_4 \text{ (loãng)} \rightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$$

$\Rightarrow n_{Fe}$ ban đầu $= 2n_{khí} = 0,25$ mol

• Phần 2: Coi như Y chỉ gồm Fe và S.

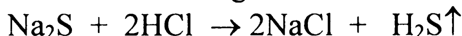

$$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e \quad\quad N^{+5} + 1e \rightarrow N^{+4}$$
$$0,125 \rightarrow 0,375 \quad\quad 0,735 \leftarrow 0,735$$
$$S \rightarrow S^{+6} + 6e$$
$$x \rightarrow 6x$$

$\Rightarrow 0,375 + 6x = 0,735 \Rightarrow x = 0,06$ mol $\Rightarrow m = 56.0,25 + 32.2.0,06 = 17,84$ gam

17.

Dung dung dịch HCl làm thuốc thử. Nhận ra :

- Dung dịch Na_2S : Có khí mùi trứng thối thoát ra.


$$Na_2S + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2S\uparrow$$

- Dung dịch Na_2SO_3 : Có khí mùi hắc thoát ra.


$$Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$$

Cho dung dịch Na_2SO_3 vào 3 dung dịch còn lại. Nhận ra :

- Dung dịch $BaCl_2$: Có kết tủa màu trắng xuất hiện.


$$BaCl_2 + Na_2SO_3 \rightarrow BaSO_3\downarrow + 2NaCl$$

- Dung dịch H_2SO_4 : Có khí thoát ra.

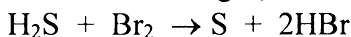

$$H_2SO_4 + Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

Còn lại là NaCl không hiện tượng gì.

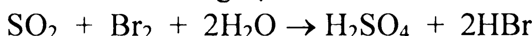
18.

Dùng dung dịch Br_2 làm thuốc thử. Nhận ra :

- H_2S : Làm mất màu dung dịch brom và có kết tủa màu vàng xuất hiện.


$$H_2S + Br_2 \rightarrow S + 2HBr$$

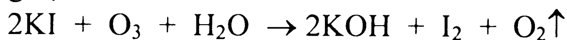
- SO_2 : Làm mất màu dung dịch brom.


$$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$$

Dùng dung dịch $BaCl_2$ nhận ra SO_3 vì có kết tủa màu trắng.


$$SO_3 + BaCl_2 + H_2O \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

Hai khí còn lại cho tác dụng lần lượt với dung dịch KI + hồ tinh bột. Nhận ra O_3 vì tạo ra dung dịch màu xanh tím.



$$2KI + O_3 + H_2O \rightarrow 2KOH + I_2 + O_2\uparrow$$

$$I_2 + \text{hồ tinh bột} \rightarrow \text{dung dịch màu xanh tím}$$

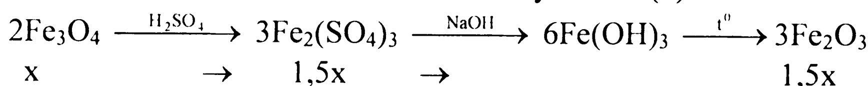
Chất khí còn lại là O_2 không có hiện tượng gì.

19.

a) Chất rắn thu được sau khi nung là Fe_2O_3.

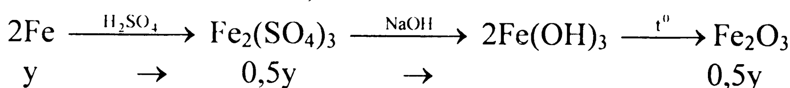
Gọi x, y lần lượt là số mol của Fe_3O_4 và Fe chứa trong hỗn hợp X. Ta có :

$$232x + 56y = 20 \quad (1)$$



$$2Fe_3O_4 \xrightarrow{H_2SO_4} 3Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{NaOH} 6Fe(OH)_3 \xrightarrow{t^0} 3Fe_2O_3$$

$$x \rightarrow 1{,}5x \rightarrow 1{,}5x$$



$$2Fe \xrightarrow{H_2SO_4} Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{NaOH} 2Fe(OH)_3 \xrightarrow{t^0} Fe_2O_3$$

$$y \rightarrow 0{,}5y \rightarrow 0{,}5y$$

$$\Rightarrow n_{Fe_2O_3} = 1{,}5x + 0{,}5y = \frac{24}{160} = 0{,}15 \quad (2)$$

Giải hệ (1), (2) ta được :

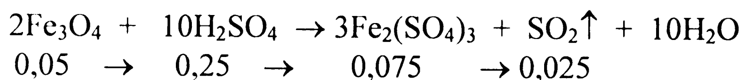
$$x = 0{,}05 \text{ mol} ; y = 0{,}15 \text{ mol}$$

Phần trăm khối lượng của mỗi chất trong X là

$$\%Fe_3O_4 = \frac{232.0{,}05.100\%}{20} = 58\%$$

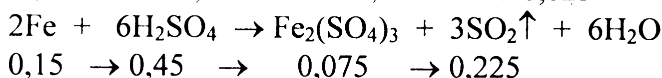
$$\%Fe = \frac{56.0{,}15.100\%}{20} = 42\%$$

b)



$$2Fe_3O_4 + 10H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 10H_2O$$

$$0{,}05 \rightarrow 0{,}25 \rightarrow 0{,}075 \rightarrow 0{,}025$$



$$2Fe + 6H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

$$0{,}15 \rightarrow 0{,}45 \rightarrow 0{,}075 \rightarrow 0{,}225$$

$$\Rightarrow V_{SO_2} = (0{,}025 + 0{,}225).22{,}4 = 5{,}6 \text{ lít}$$

c) $n_{H_2SO_4}$ ban đầu $= \frac{100.98}{100.98} = 1 \text{ mol} \Rightarrow n_{H_2SO_4}$ còn $= 1 - (0{,}45 + 0{,}25) = 0{,}3$ mol

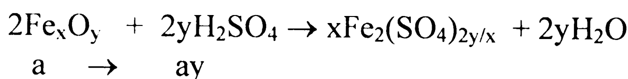
$n_{Fe_2(SO_4)_3} = 1{,}5x + 0{,}5y = 0{,}15$ mol ; $m_{dd\,Y} = 20 + 100 - 64.0{,}25 = 104$ gam

Nồng độ phần trăm các chất trong dung dịch Y là :

$$C\%_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{400.0{,}15.100\%}{104} = 57{,}69\%$$

$$C\%_{H_2SO_4} = \frac{98.0{,}3.100\%}{104} = 28{,}26\%$$

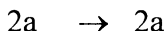
20.



$$2Fe_xO_y + 2yH_2SO_4 \rightarrow xFe_2(SO_4)_{2y/x} + 2yH_2O$$

$$a \rightarrow ay$$

$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

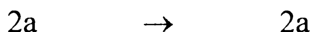

$$2a \rightarrow 2a$$

$\Rightarrow n_{H_2SO_4} = ay + 2a = 0,3$ (1)

$$2Fe_xO_y + (6x\text{-}2y)H_2SO_4 \rightarrow xFe_2(SO_4)_3 + (3x\text{-}2y)SO_2\uparrow + (3x\text{-}y)H_2O$$

$$a \rightarrow (3x\text{-}2y)0,5a$$

$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$


$$2a \rightarrow 2a$$

$\Rightarrow n_{SO_2} = (3x\text{-}2y)0,5a = 0,05$ (2)

$$(1)(2) \Rightarrow \frac{(3x-2y).0,5}{y+2} = \frac{0,05}{0,3} \Rightarrow 9x = 7y + 2$$

$\Rightarrow x = y = 1$ (FeO)

21.

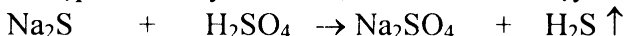
a) Đặt A là Na_2X ; B là Na_2Y, ta có:


$$Na_2X \rightarrow Na_2Y + Z$$

Z có thể là H_2S, SO_2. Vậy:

Cứ 0,25 mol thì lượng A khác lượng B là 16,0 gam.

So sánh các cặp chất, thấy A: Na_2S; B: Na_2SO_4 . Vậy :

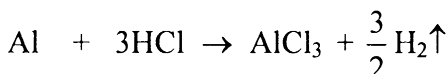

$$Na_2S + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2S\uparrow$$

b) Tính m_1, m_2:

$m_1 = 78.\,0,25 = 19,5$ gam

$m_2 = 19,5 + 16,0 = 142.0,25 = 35,5$ gam

22. a) $n_{H_2} = \dfrac{8,316.273}{300,3.22,4} = 0,3375\,\text{mol}$


$$Al + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + \frac{3}{2}H_2\uparrow$$

$$0,225 \leftarrow 0,675 \leftarrow 0,225 \leftarrow 0,3375$$

$\Rightarrow n_{HCl}$ dư = 0,8 - 0,675 = 0,125 mol $\Rightarrow$ Al tan hết, S không phản ứng

$\Rightarrow$ Nồng độ dung dịch B:

$$C_{HCl}\text{ dư} = \frac{0,125}{0,4} = 0,3125\,M$$

$$C_{AlCl_3} = \frac{0,225}{0,4} = 0,5625\,M$$

$$C_{H^+} = 0,3125\,M;\ C_{Al^{3+}} = 0,5625\,M;\ C_{Cl^-} = 2\,M$$

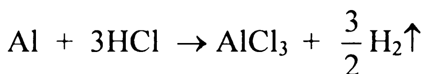
Nung không có oxi:


$$2Al + 3S \rightarrow Al_2S_3$$

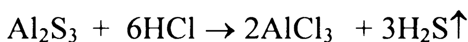
$$0,075 \leftarrow 0,1125 \rightarrow 0,0375$$

Trong 6,6375 gam A có 0,1125 mol Al và 0,1125 mol S

Theo phương trình: chất rắn D có 0,0375 mol Al_2S_3 và 0,0375 mol Al dư.



$$Al + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + \frac{3}{2}H_2\uparrow$$



$$Al_2S_3 + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2S\uparrow$$

$\Rightarrow n_{HCl}$ phản ứng = 0,0375.9 = 0,3375 mol

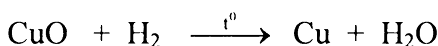
$\Rightarrow n_{HCl}$ còn = 0,4 - 0,3375 = 0,0625 mol

$\Rightarrow C_{H^+} = 0,3125\,M;\ C_{Al^{3+}} = 0,5625\,M;\ C_{Cl^-} = 2\,M$

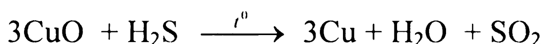
b) Tính pH = $-lgC_{H^+}$ = -lg0,3125 ≈ 0,51

Cần pH thấp để tránh sự thuỷ phân: $Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3\downarrow + 3H^+$ và để sự hòa tan hoàn toàn trong axit dư.

c) n_{CuO} ban đầu = $\frac{31,5}{80} = 0,39375\,mol$



$$CuO + H_2 \xrightarrow{t^0} Cu + H_2O$$



$$3CuO + H_2S \xrightarrow{t^0} 3Cu + H_2O + SO_2$$

Theo phương trình n_{CuO} phản ứng = 0,05625 + 3.0,1125 = 0,39375 mol (vừa hết)

Nên chất rắn sau phản ứng là Cu

m_{Cu} = 0,39375.64 = 25,2 gam

V_{SO_2} (đkc) = 0,1125.22,4 = 3,4431 lít

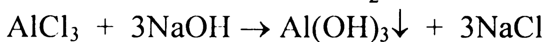
V_{H_2O} = (0,05625 + 0,1125).22,4 = 5,1646 lít

d) $n_{NaOH} = \frac{198.1,1.0,1}{40}$ = 0,5445 mol

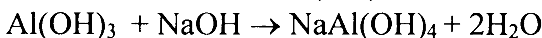
Khi nhỏ dung dịch NaOH vào dung dịch F thì có kết tủa trắng xuất hiện, tan trong NaOH dư.



$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$



$$AlCl_3 + 3NaOH \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$



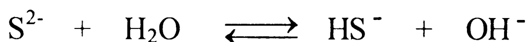
$$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow NaAl(OH)_4 + 2H_2O$$

Theo phương trình: n_{NaOH} phản ứng = 0,0625 + 0,1125.4 = 0,5125mol < 0,5445

Nên toàn bộ kết tủa tan hết $\Rightarrow m_{kt}$ max = 0,1125.78 = 8,775 gam

m_{kt} min = 0

23. Dùng phenolphtalein nhận ra K_2S

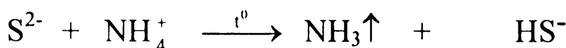


$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$

pH > 10 $\Rightarrow$ Dung dịch phenolphtalein có màu đỏ.

Dùng K_2S làm thuốc thử. Cho K_2S vào các dung dịch còn lại:

• Với NH_4Cl:



$$S^{2-} + NH_4^+ \xrightarrow{t^0} NH_3\uparrow + HS^-$$

Nhận ra NH_3 nhờ mùi khai, hoặc hoá đỏ giấy lọc tẩm phenolphtalein (vì NH_3 có pH > 9).

- Với $Al_2(SO_4)_3$: Cho kết tủa keo trắng $Al(OH)_3$



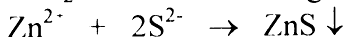
$$Al^{3+} + 3S^{2-} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3HS^-$$

- Với $MgSO_4$: Cho kết tủa trắng $Mg(OH)_2$



$$Mg^{2+} + 2S^{2-} + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2HS^-$$

- Với $ZnCl_2$: Cho kết tủa trắng ZnS



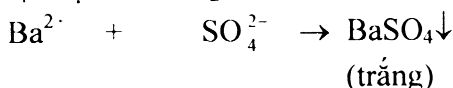
$$Zn^{2+} + 2S^{2-} \rightarrow ZnS\downarrow$$

Dùng NH_4Cl để nhận ra $MgSO_4$: kết tủa $Mg(OH)_2$ tan được trong NH_4Cl; trong khi các kết tủa $Al(OH)_3$ và ZnS không tan.



$$Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \rightarrow Mg^{2+} + 2NH_3\uparrow + H_2O$$

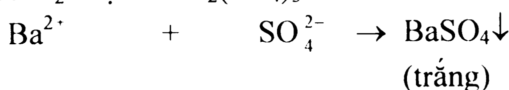
Dùng $MgSO_4$ nhận ra $BaCl_2$:



$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

(trắng)

Dùng $BaCl_2$ nhận ra $Al_2(SO_4)_3$:



$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

(trắng)

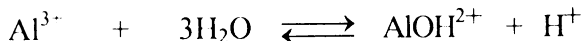
Còn lại là KCl.

(Hoặc dùng metyl da cam làm thuốc thử)

Nhận ra $Al_2(SO_4)_3$



$$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$$



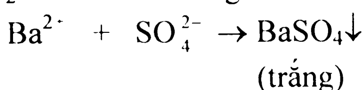
$$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H^+$$

Dung dịch có phản ứng rất axit (pH < 4) làm cho metyl da cam có màu da cam hoặc đỏ hồng.

Các dung dịch còn lại đều có pH > 4,4 nên metyl da cam có màu vàng.

Dùng $Al_2(SO_4)_3$ làm thuốc thử:

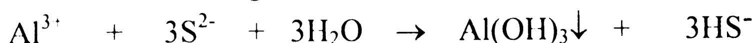
- Với $BaCl_2$ cho kết tủa trắng tinh thể:



$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

(trắng)

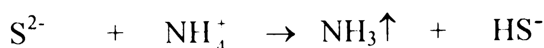
- Với K_2S cho kết tủa keo trắng $Al(OH)_3$



$$Al^{3+} + 3S^{2-} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3HS^-$$

Dùng K_2S làm thuốc thử:

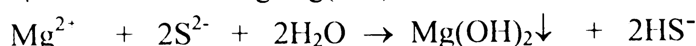
- Với NH_4Cl:



$$S^{2-} + NH_4^+ \rightarrow NH_3\uparrow + HS^-$$

Nhận ra NH_3 nhờ mùi khai, hoặc hoá đỏ giấy lọc tẩm phenolphtalein.

- Với $MgSO_4$: Cho kết tủa trắng $Mg(OH)_2$



$$Mg^{2+} + 2S^{2-} + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2HS^-$$

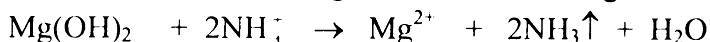
- Với $ZnCl_2$: Cho kết tủa trắng ZnS



$$Zn^{2+} + 2S^{2-} \rightarrow ZnS\downarrow$$

Với KCl không có dấu hiệu gì.

Để phân biệt $MgSO_4$ với $ZnCl_2$, cho NH_4Cl vào 2 kết tủa $Mg(OH)_2$ và ZnS thì chỉ có kết tủa $Mg(OH)_2$ tan trong NH_4Cl khi đun nóng.



$$Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \rightarrow Mg^{2+} + 2NH_3\uparrow + H_2O$$

Còn ZnS không tan.

24.

a) $CO + CuO \xrightarrow{t^o} CO_2 + Cu$

b) $H_2S + CuCl_2 \rightarrow CuS\downarrow + 2HCl$

c) $HCl + NaHS \rightarrow NaCl + H_2S$

d) $HCl + NaHSO_3 \rightarrow NaCl + SO_2 + H_2O$

e) $SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_7$ (oleum)

25. Có thể dùng thêm phenolphtalein nhận biết các dung dịch: $AlCl_3$, NaCl, KOH, $Mg(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $AgNO_3$.

- Lần lượt nhỏ vài giọt phenolphtalein vào từng dung dịch. Nhận ra dung dịch KOH do xuất hiện màu đỏ tía.
- Lần lượt cho dung dịch KOH vào mỗi dung dịch còn lại. Nhận ra:

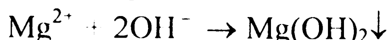
  - Dung dịch $AgNO_3$ có kết tủa màu nâu



$$Ag^+ + OH^- \rightarrow AgOH\downarrow$$

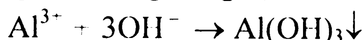
hoặc $2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow Ag_2O + H_2O$

  - Dung dịch $Mg(NO_3)_2$ có kết tủa trắng, keo



$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow$$

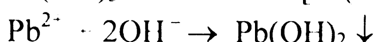
  - Các dung dịch $AlCl_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$ đều có chung hiện tượng tạo ra kết tủa trắng, tan trong dung dịch KOH (dư).



$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$



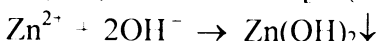
$$Al(OH)_3\downarrow + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$$



$$Pb^{2+} + 2OH^- \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow$$



$$Pb(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightarrow [Pb(OH)_4]^{2-}$$

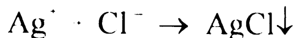


$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow$$



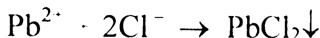
$$Zn(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$$

  - Dung dịch NaCl không có hiện tượng gì
  - Dùng dung dịch $AgNO_3$ nhận ra dung dịch $AlCl_3$ do tạo ra kết tủa trắng



$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

  - Dùng dung dịch NaCl nhận ra dung dịch $Pb(NO_3)_2$ do tạo ra kết tủa trắng

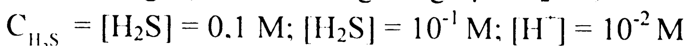


$$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2\downarrow$$

Còn lại là dung dịch $Zn(NO_3)_2$.

26.

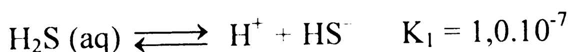
a) Tính nồng độ ion S^{2-} trong dung dịch H_2S 0,100 M; pH = 2,0.



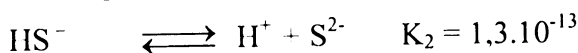
$C_{H_2S} = [H_2S] = 0.1$ M; $[H_2S] = 10^{-1}$ M; $[H^+] = 10^{-2}$ M



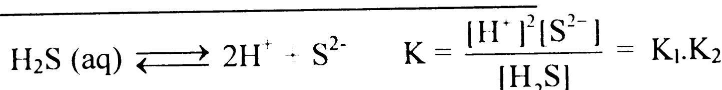
$H_2S\ (k) \rightleftharpoons H_2S\ (aq)$



$H_2S\ (aq) \rightleftharpoons H^+ + HS^- \quad K_1 = 1,0.10^{-7}$

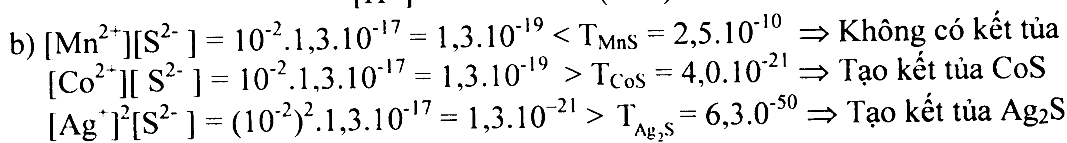


$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \quad K_2 = 1,3.10^{-13}$



$H_2S\ (aq) \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-} \quad K = \dfrac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = K_1.K_2$

$$[S^{2-}] = 1,3.10^{-20}.\frac{[H_2S]}{[H^+]^2} = 1,3.10^{-20}.\frac{10^{-1}}{(10^{-2})^2} = 1,3.10^{-17}\,M.$$



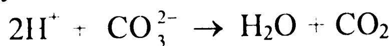
b) $[Mn^{2+}][S^{2-}] = 10^{-2}.1,3.10^{-17} = 1,3.10^{-19} < T_{MnS} = 2,5.10^{-10}$ ⇒ Không có kết tủa

$[Co^{2+}][S^{2-}] = 10^{-2}.1,3.10^{-17} = 1,3.10^{-19} > T_{CoS} = 4,0.10^{-21}$ ⇒ Tạo kết tủa CoS

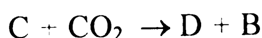
$[Ag^+]^2[S^{2-}] = (10^{-2})^2.1,3.10^{-17} = 1,3.10^{-21} > T_{Ag_2S} = 6,3.0^{-50}$ ⇒ Tạo kết tủa Ag_2S

27. $n_{HCl} = 0,1$ mol; $n_{CO_2} = 0,05$ mol. Dung dịch D phản ứng hết 0,1 mol HCl giải phóng khí CO_2 ⇒ $\dfrac{n_{H^+}}{n_{CO_2}} = \dfrac{0,1}{0,05} = \dfrac{2}{1}$

⇒ Hợp chất D là muối cacbonat kim loại. Hợp chất D không bị phân tích khi nóng chảy, vậy D là cacbonat kim loại kiềm.



$2H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2$



$C + CO_2 \rightarrow D + B$

⇒ C là peroxit hay superoxit, B là oxi.

Đặt công thức hoá học của C là A_xO_y.

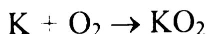
Lượng oxi trong 0,1 mol C (A_xO_y) là 16.0,05 + 2,4 = 3,2 gam;

$$m_C = \frac{3,2.100}{45,07} = 7,1 \text{ gam}$$

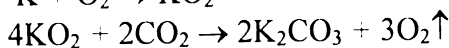
$$\Rightarrow M_C = \frac{7,1}{0,1} = 71\ (g/mol) \Rightarrow m_A \text{ trong } C = 7,1 - 3,2 = 3,9 \text{ gam.}$$

$x : y = \dfrac{3,9}{M_A} : \dfrac{3,2}{16}$ ⇒ $M_A = 39$. Vậy A là K; B là O_2; C là KO_2; D là K_2CO_3

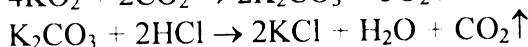
Các phương trình phản ứng:



$K + O_2 \rightarrow KO_2$

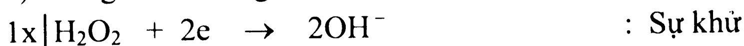


$4KO_2 + 2CO_2 \rightarrow 2K_2CO_3 + 3O_2\uparrow$

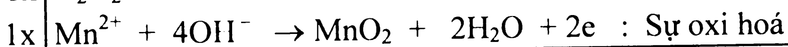


$K_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2KCl + H_2O + CO_2\uparrow$

28. a) Trong môi trường kiềm:



$1x \mid H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^-$: Sự khử

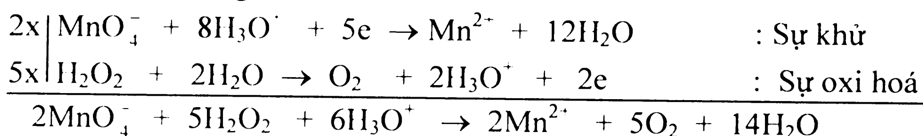


$1x \mid Mn^{2+} + 4OH^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O + 2e$: Sự oxi hoá



$Mn^{2+} + H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$

c) Trong môi trường axit:



$$\begin{array}{l|l} 2x & MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 12H_2O \quad \text{: Sự khử} \\ 5x & H_2O_2 + 2H_2O \rightarrow O_2 + 2H_3O^+ + 2e \quad \text{: Sự oxi hoá} \end{array}$$

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H_3O^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 14H_2O$$

29.

a) $NaCl + H_2SO_4$ (đặc, nóng) $\rightarrow HCl + NaHSO_4$

Hoặc $2NaCl + H_2SO_4$ (đặc, nóng) $\rightarrow 2HCl + Na_2SO_4$

b) $2NaBr + 2\,H_2SO_4$ (đặc, nóng) $\rightarrow 2NaHSO_4 + 2HBr$

$2HBr + H_2SO_4$ (đặc, nóng) $\rightarrow SO_2 + 2H_2O + Br_2$

$2NaBr + 3H_2SO_4$ (đặc, nóng) $\rightarrow 2NaHSO_4 + SO_2 + 2H_2O + Br_2$

c) $4NaClO + PbS \rightarrow 4NaCl + PbSO_4$

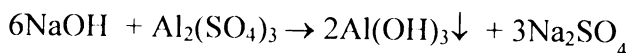
d) $2FeSO_4 + H_2SO_4 + 2HNO_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 2H_2O$

e) $2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5HNO_2 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5HNO_3 + 3H_2O$

f) $3NaNO_2 + H_2SO_4$ (loãng) $\rightarrow Na_2SO_4 + NaNO_3 + 2NO + H_2O$

30. - Có thể lập bảng để xét

+ Theo giả thiết: Lọ 2 là NaOH, lọ 1 là $Al_2(SO_4)_3$ vì ban đầu có kết tủa trắng xuất hiện:



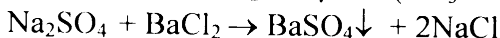
$$6NaOH + Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$$

Sau đó thêm NaOH thì kết tủa tan:

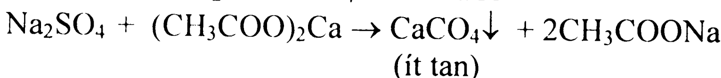


$$NaOH + Al(OH)_3 \rightarrow Na[Al(OH)_4] + 2H_2O$$

+ Lọ 4 là Na_2SO_4; lọ 3 là $BaCl_2$ và lọ 5 là $(CH_3COO)_2Ca$ vì:



$$Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaCl$$

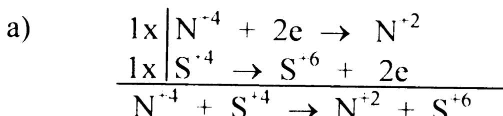


$$Na_2SO_4 + (CH_3COO)_2Ca \rightarrow CaCO_4\downarrow + 2CH_3COONa$$

(ít tan)

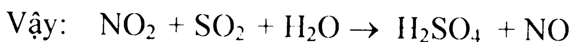
31.

a)



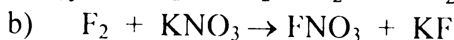
$$\begin{array}{l|l} 1x & N^{+4} + 2e \rightarrow N^{+2} \\ 1x & S^{+4} \rightarrow S^{+6} + 2e \end{array}$$

$$N^{+4} + S^{+4} \rightarrow N^{+2} + S^{+6}$$



Vậy: $NO_2 + SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + NO$

b)

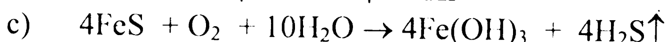


$F_2 + KNO_3 \rightarrow FNO_3 + KF$

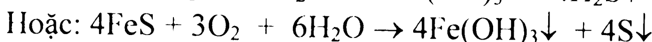


$F_2 + KClO_4 \rightarrow FClO_4 + KF$

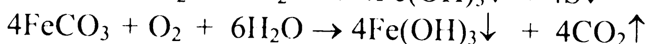
c)



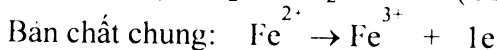
$4FeS + O_2 + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 4H_2S\uparrow$



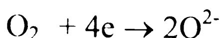
Hoặc: $4FeS + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow + 4S\downarrow$



$4FeCO_3 + O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow + 4CO_2\uparrow$

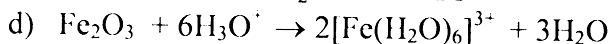


Bản chất chung: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e$

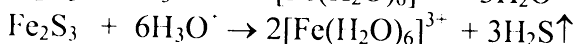


$O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-}$

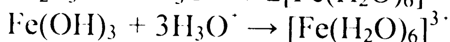
d)



$Fe_2O_3 + 6H_3O^+ \rightarrow 2[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 3H_2O$



$Fe_2S_3 + 6H_3O^+ \rightarrow 2[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 3H_2S\uparrow$



$Fe(OH)_3 + 3H_3O^+ \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{3+}$

32. a) Đun nóng dung dịch: SO_2 thoát khỏi dung dịch $\Rightarrow$ $[SO_2]$ trong dung dịch giảm.

b) Thêm dung dịch HCl: Cân bằng (2)(3) chuyển sang trái $\Rightarrow$ Cân bằng (1) chuyển sang trái $\Rightarrow$ $[H_2SO_3]$ tăng $\Rightarrow$ $[SO_2]$ tăng.

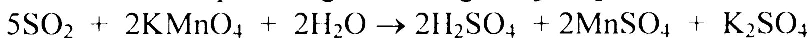
c) Thêm NaOH: $NaOH + SO_2 \rightarrow NaHSO_3$



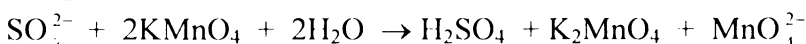
$$2NaOH + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

Cân bằng (2)(3) chuyển sang phải $\Rightarrow$ Cân bằng (1) chuyển sang phải $\Rightarrow$ $[SO_2]$ giảm

d) Thêm $KMnO_4$. Có phản ứng $\Rightarrow$ Làm giảm $[SO_2]$.



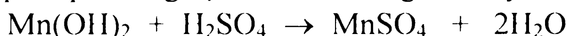
$$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4$$



$$SO_3^{2-} + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + K_2MnO_4 + MnO_4^{2-}$$

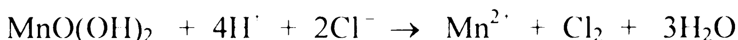
33. $2Mn(OH)_2 + O_{2\,(kk)} \rightarrow 2MnO(OH)_2 \downarrow$

Cho hỗn hợp đi qua dung dịch H_2SO_4 loãng thì thấy hỗn hợp tan một phần vì:



$$Mn(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + 2H_2O$$

$Mn(OH)_2$ là một hiđroxit có tích số tan lớn ($K = 10^{-12,6}$) nên dễ tan trong các axit loãng thậm chí cả dung dịch NH_4^+, CH_3COOH cho dung dịch Mn^{2+} màu hồng nhạt. Chất rắn còn lại cho vào dung dịch HCl đặc hoặc $HNO_3 + H_2O_2$ thì tan hết.



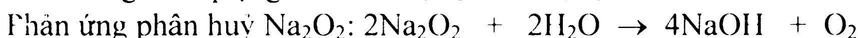
$$MnO(OH)_2 + 4H^+ + 2Cl^- \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2 + 3H_2O$$



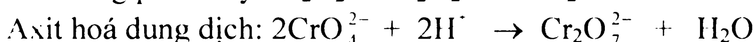
$$MnO(OH)_2 + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + O_2 + 3H_2O$$

Sở dĩ như vậy là do $MnO(OH)_2$ có tính oxi hoá mạnh. Nó không tan trong dung dịch axit không có tính khử như H_2SO_4 hay HNO_3. Nó chỉ tan trong dung dịch axit có tính khử như HCl hay $HNO_3 + H_2O_2$. Để nhận biết ion Mn^{2+} cho vào dung dịch S^{2-} thì thấy tạo thành kết tủa MnS màu đen.

34. Phản ứng đun quặng cromit: $Cr_2O_3 + 3Na_2O_2 + H_2O \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 2NaOH$



Phản ứng phân huỷ Na_2O_2: $2Na_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 4NaOH + O_2$

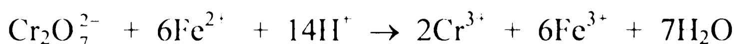


Axit hoá dung dịch: $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$



$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$$

Phản ứng giữa $Cr_2O_7^{2-}$ với Fe^{2+}:



$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Phản ứng chuẩn độ Fe^{2+} dư:



$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

$\Rightarrow n_{Fe^{2+}} = 5n_{MnO_4^-} = 5.4.10^{-3}.14,85.10^{-3} = 0,297.10^{-3}$ mol

$\Rightarrow n_{Fe^{2+}}$ phản ứng với $Cr_2O_7^{2-} = 0,08.50.10^{-3} - 0,297.10^{-3} = 3,703.10^{-3}$ mol

$\Rightarrow n_{Cr_2O_7^{2-}} = \dfrac{1}{6} n_{Fe^{2+}}$ pư $= \dfrac{3,703.10^{-3}}{6} = 0,6172.10^{-3}$ mol

$\Rightarrow n_{Cr} = 2.0,6172.10^{-3} = 1,234.10^{-3}$ mol

$\Rightarrow \%Cr = \dfrac{1,234.10^{-3}.51,996}{0,935}.100\% = 6,86\%$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *Đào Hữu Vinh, Nguyễn Duy Ái;* ***Tài liệu giáo khoa chuyên hóa học 10*** **-** NXB Giáo dục, Hà Nội 2004.

2. *Nguyễn Duy Ái, Nguyễn Tinh Dung, Trần Thành Huế, Trần Quốc Sơn, Nguyễn Văn Tòng;* ***Một số vấn đề chọn lọc của hóa học.*** Tập 2. NXB Giáo dục, Hà Nội 2002.

3. *Đào Hữu Vinh;* **Cơ sở lí thuyết hóa học.** NXB Hà Nội 2007.

4. *Nguyễn Tinh Dung, Hoàng Nhâm, Trần Quốc Sơn, Phạm Văn Tư;* ***Tài liệu nâng cao và mở rộng kiến thức hóa học phổ thông trung học.*** NXB Giáo dục, Hà Nội 1999.

5. *Nguyễn Tinh Dung;* ***Hóa học phân tích, Phần I. Lí thuyết cơ sở (cân bằng ion).*** NXB Giáo dục, Hà Nội 1981.

6. *Lâm Ngọc Thiềm, Trần Hiệp Hải;* ***Những nguyên lí cơ bản của hóa học.*** NXB Khoa học kỹ thuật, Hà Nội 2000.

7. *Lê Mậu Quyền;* ***Cơ sở lí thuyết hóa học.*** NXB Khoa học kỹ thuật, Hà Nội 2001.

8. ***Tuyển tập đề thi olympic 30 tháng 4, lần thứ XVI - 2010***. NXB Đại Học Sư Phạm, Hà Nội 2010.

9. ***Tuyển tập đề thi olympic 30 tháng 4, lần thứ XVII - 2011***. NXB Đại Học Sư Phạm, Hà Nội 2011.

10. ***Tuyển tập đề thi olympic 30 tháng 4, lần thứ XVIII - 2012***. NXB Đại Học Sư Phạm, Hà Nội 2012.

Mục lục